AOSAI

奥赛王牌精解

WANGPAIJINGJIE

高中化学

主编：张克宏

团结出版社

AOSAI

奥赛王牌精解

WANGPAIJINGJIE

■ 金牌教练主笔 ■ 全面提升能力

小学部分

一年级数学 二年级数学 三年级数学

四年级数学 五年级数学 六年级数学

初中部分

初一数学 初二数学 初三数学

初二物理 初三物理 初三化学

高中部分

高中物理 高中数学 高中化学



ISBN 7-80130-530-2/G·273
定 价：20.00元

AOSAI

WANGPAIJINGJIE

奥赛

王牌精解

高中化学

GAOZHONG HUAXUE

■ 本册编者 许 文 王秀忠 韩正翔 丁兆华

桑寿德 张家鹏 王艳玲

团结出版社

图书在版编目（C I P）数据

奥赛王牌精解．高中化学／张克宏主编．—北京：团结出版社，2004.7

ISBN 7-80130-530-2

Ⅰ．化… Ⅱ．张… Ⅲ．化学课—高中—解题

Ⅳ．G634.85

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2003）第 108828 号

出版：团结出版社

北京市东城区东皇城根南街 84 号　邮编：100006

〔电话（010）82357526　82357220〕

http://www.dkwangpai.com

经销：全国新华书店

印刷：三河市文昌印刷装订厂

开本：大 32

印张：16.375

字数：599 千字

版次：2004 年 8 月第一版　　2004 年 8 月第一次印刷

书号：ISBN 7-80130-530-2/G·273

定价：20.00 元



“奥林匹克”四个字早已超越了体育的界限，而成为一种精神的象征。因此，国际奥林匹克学科竞赛所倡导和弘扬的人文精神以及它背后隐含的对科学人才的成长乃至对科技发展的推动力已日渐为世人所瞩目。我国自 1985 年首次参加国际中学生数学奥林匹克竞赛以来，相继参加了物理、化学奥林匹克竞赛，连年取得优异的成绩，曾多次获得团体总分第一。它不仅激发了我国中学生的学习兴趣和竞赛热情，对我国学科人才的培养也起到了积极的推动作用。

为了配合我国奥林匹克学科竞赛活动的开展，为了适应广大中学生对奥林匹克竞赛指导教程的需要，以及为了给从事中学奥赛辅导及研究的教育工作者提供有益的参考资料，我们组织全国各地的部分专家、学者主持编写了《奥赛王牌精解》丛书。本丛书的宗旨是为广大的师生提供切实有用的奥赛辅导书，推动奥林匹克学科竞赛的普及。丛书体系以我国现行的初中、高中数学、物理、化学各学科竞赛大纲为依据。合理的将大纲设计的内容划分为若干章，章下又分若干专题。每专题下设“知识要点”、“范例精解”、“巩固练习”三个板块，不但讲述了竞赛所需的知识，并在思维方法和能力训练方面为学生提供了更多的启示和帮助。

本丛书的作者均是来自各省、市重点中学的特、高级教师，博士、硕士，他们或是中国奥林匹克竞赛的（省级）总教练，或是高级教练、一级教练，长期担任中学奥赛的组织、培训工作，有着丰富实用的竞赛教学经验，所培养出的参赛选手多次获得国际奥赛奖牌，为祖国赢得了荣誉。

本丛书编写过程中使用了众多的参考文献，在此向文献的作者致以衷心的感谢。由于时间仓促，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请专家、读者批评指正。

《奥赛王牌精解》编委会

2004 年 8 月

体例说明

《奥赛王牌精解·化学》是一套直接针对已全面掌握化学知识的学生，参加全国乃至更高级别的赛事的复习备考用书，同时对于想在化学学习方面有所发展、有所突破的学生进一步学习化学知识有一定的帮助。现将本书栏目设置说明如下：

竞赛要求

根据竞赛大纲要求，列出竞赛所考查的知识点，使学生对竞赛的要求心中有数。

知识精讲和能力培养

全书重点之所在，因竞赛所考查的知识点绝大多数是课本很少甚至完全没有涉及的，所以这一部分对参赛所必备的知识作了全面的讲解，主要特点是：起点高、讲解细、系统全面，对高中所学知识的分析深入到理论层面。

典型例题解析

对以往竞赛中出现的典型例题进行深入分析，在讲解中体现基础知识的灵活应用，是对上一栏目的有益补充。

知识迁移和能力形成

通过有针对性地设置练习题目，对以上栏目所讲解知识点进一步进行应用和巩固，有些题目看似无从下手，实际上找到题目所针对的知识点，解答起来并不难。

通过以上栏目的讲解练习，希望能切实提高参赛学生的参赛水平。

目录 Contents

第一部分 基础知识与基本理论

第二部分 元素化合物知识

第三部分 有机化学基础

附录

第一部分　基础知识与基本理论

第一章　气体、液体和溶液的性质

竞赛要求

初赛要求：理想气体标准状态。理想气体状态方程。气体密度。气体相对分子质量测定。气体溶解度。溶液浓度与固体溶解度及其计算。

决赛要求：理想气体方程、分压的定义。相的概念与单组分体系相图。稀溶液的通性。

知识精讲和能力培养

一、气体

1 理想气体定律

温度、压力和体积是描述一定量理想气体状态的物理量，它们之间有如下关系——理想气体状态方程(克拉贝龙方程)：

$pV=nRT$ 式中 n 为气态物质的物质的量

R 为摩尔气体常数($R=8.314\mathrm{Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$)

上式适用于理想气体，实际气体在温度不太低、压力不太高的状态下也可以。

2 气体分压定律

在温度与体积恒定时，混合气体的总压力等于组分气体分压力之和，某组分气体分压力等于该气体单独占有总体积时，所表现的压力。

即温度与总体积恒定时 $p_{总}=p_A+p_B$

$$p_A=\frac{n_ART}{V}\qquad p_B=\frac{n_BRT}{V}$$

在温度与压力恒定时，混合气体的总体积等于组分气体分体积之和，某组分的分体积等于该气体压力为总压时所占有的体积。

即温度与总压力恒定时 $V_{总}=V_A+V_B$

$$V_A=\frac{n_ART}{p_{总}}\qquad V_B=\frac{n_BRT}{p_{总}}$$

温度、总体积和总压力恒定时

$$p_A=\frac{V_A}{V_A+V_B}\times p_{总}=\frac{n_A}{n_A+n_B}\times p_{总}$$

3 气体扩散定律

恒温恒压时，气体的扩散速率和它的密度的平方根成反比，而气体的密度又与摩尔质量成正比。

即恒温恒压下 $\frac{V_A}{V_B}=\sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}=\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

4 实际气体

实际气体分子间存在着作用力，分子本身也有一定的体积，只有当低压高温时，才接近理想气体。若要较精确讨论气体状态，必须对理想气体状态方程进行修正，比较有名的公式是范德华方程，它的具体形式为

$$\left(p+a\frac{n^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

n 气体的物质的量

a，b 为范德华常数，每种气体都有相应的值，可查表。

二、液体

相是体系内部物理性质和化学性质完全均匀的一部分。相与相在指定的条件下有明显的界面，在界面上，从宏观的角度来看，性质的改变是飞跃式的。对单组分体系，气态、液态、固态都算作一相，则固体熔化、液体气化、气体液化以及液体凝固等物态变化，称为相变。

1 气体的液化

对气体加压、降温，可以使气体变成液体，称为气体的液化。从理论上讲，单纯降温的方法可使气体液化。但只是加压，却不一定使气体液化，每一种气体都有一个特定温度，叫做临界温度（T_c），在临界温度以上，多大的压力也不能使气体液化。在临界温度使气体液化的最小压力叫临界压力（p_c），在 p_c、T_c 条件下，1mol 气体所占的体积叫临界体积（V_c）。

2 液体的气化

液体的气化有两种方式：蒸发和沸腾

(1)蒸发　蒸气压

液体表面的气化现象叫做蒸发，在一个敞口容器中，蒸发出的分子会很快扩散到周围空间去，直至液体全部蒸发为止。但在一密闭容器中，液体表面的分子离开液体的同时，蒸气中的分子也会回到液体中（称为冷凝），最后蒸发和冷凝达到平衡，此时这种蒸气叫饱和蒸气，它的压力叫饱和蒸气压，简称蒸气压。蒸发热的大小，与分子间的作用力有关，也会影响液体的沸点和凝固点的高低。某种液体蒸气压是温度的函数，与液相、气相的量没有关系。

注意:①蒸气压与温度的关系——克劳修斯—克拉贝龙方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

p_1、p_2分别为温度 T_2、T_1下的蒸气压

$\Delta_{vap}H_m$ 液体的摩尔蒸发热

很明显,温度升高,液体的蒸气压增大。

②蒸气压与外压有如下关系:

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT}(p_e - p_g^*)$$

p_g^* 没有其他气体存在时液体的饱和蒸气压

p_g 有其他气体存在总压为 p_e时液体的饱和蒸气压

液体的蒸气压随外压的升高而增大,但变化很小,通常可以忽略。

(2)沸腾　沸点

温度升高,液体的蒸气压增大,当蒸气压等于外界压力时,气化不仅在液面上进行,并且也在液体内部发生,液体内部不断产生蒸气气泡的现象叫做沸腾。液体在沸腾时的温度叫做液体的沸点,或者说液体的蒸气压等于外界压力时的温度叫做沸点。

液体的沸点与外压有关,外压大,沸点高,反之,则低。通常所说的沸点为101.325kPa时的沸腾温度。

3 液体的凝固　固体的熔化

(1)凝固

液体降温变成固体叫做凝固,固液共存的温度叫做凝固点,此时,固相的蒸气压等于液相的蒸气压。

注意,液体温度降至凝固点甚至以下时,不一定有固体析出,而往往是液体的温度继续降低,形成过冷液体。若温度继续降低到一定程度,过冷液体就会析出晶体,然后温度回升至凝固点,达到固液平衡。

(2)熔化

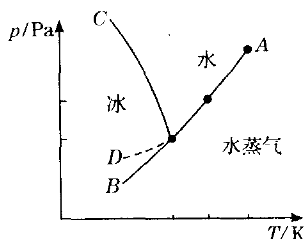
固体升温变成液体叫做熔化,固液共存的温度叫做熔点,此时,固相的蒸气压等于液相的蒸气压。但固体受热时,不会形成过热固体。

说明:①凝固点和熔点是同义词,都是固液共存的温度。

②外界压力对熔点(凝固点)有影响,对冰而言(固体的密度小于液体的密度),压力越大,熔点越低(可从平衡移动原理解释);对绝大多数固体来说(固体的密度大于液体的密度),则相反。

水的相图

将水的相变规律(随温度、压力变化)用曲线表示出来,就可得到水的相图。



说明:①在"水"、"冰"、"水蒸气"三个区域内,体系都是单相,在该区域内,可以独自改变温度和压力,而不会引起相变。

②三条实线是两个区域的交界线。

OA 线是水蒸气和水的平衡曲线,即水在不同温度下的蒸气压曲线。*OA* 线不能无限延长,它终止于临界点 A(647K,2.2×10^{7}Pa,在临界点液体的密度与蒸气的密度相等,液态和气态之间的界面消失)。如从 A 点对 T 轴作垂线,则垂线以左与 *AO*、*BO* 线所包围的区域可叫做气相区(意味着气体可以加压或降温液化),而在垂线以右的区域则叫做汽相区,因为它高于临界温度,不可能用加压的方法使气体液化。

OB 线是冰和水蒸气的平衡曲线(冰的升华曲线),*OB* 线理论上可延长到绝对零度;

OC 线是冰和水的平衡线,*OC* 线不能无限延长,大约从 2.03×10^{5}Pa 开始,相图变的比较复杂,有不同结构的冰生成。

③*OD* 线是 *OA* 线的延长线,是水和水蒸气的介稳平衡线,代表过冷水的饱和蒸气压与温度的关系曲线。*OD* 线在 *OB* 线之上,它的蒸气压比同温下处于稳定状态的冰的蒸气压大,因此过冷的水处于不稳定状态。

④O 点(273.16K,601.62Pa)是三条线的交点,称为三相点,在该点三相共存。

三、溶液

溶液组成的表示方法

除了中学所学过的物质的量浓度(c)和质量分数(ω),还有

(1)物质的量分数 x(又称摩尔分数)

溶液中某组分物质的量与溶液中总的物质的量之比。溶质和溶剂都用物质的量表示,可以分别计算溶剂和溶质的物质的量分数。

(2)质量摩尔浓度 m

溶液中溶质的物质的量除以溶液的质量。单位:mol/kg

$$m=\frac{\text{溶质的物质的量(mol)}}{\text{溶液的质量(kg)}}$$

稀溶液中的两个经验规律

(1)拉乌尔定律

定温下，对于非电解质（不挥发）稀的溶液，溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的物质的量分数。

$p_A = p_A^* x_A$　p_A^* 表示纯溶剂 A 的蒸气压，

x_A表示溶剂的物质的量分数

若溶液中只有 A、B 两种组分，则 $x_A + x_B = 1$，上式表示可表示为

$$p_A = p_A * (1 - x_B) \qquad \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

即溶剂的蒸气压的降低值与纯溶剂的蒸气压之比等于溶质的物质的量分数。

从上式可知，溶剂的蒸气压，加入溶质后降低。

若溶质是挥发性的，溶液的蒸气压等于溶剂蒸气压和溶质蒸气压之和。即：$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

（2）亨利定律

在一定温度和平衡状态下，气体在液体中的溶解度（物质的量分数）和该气体的平衡分压成正比。

$p = k_x x$　x 为挥发性溶质（即溶解的气体）在溶液中的物质的量分数

p 是平衡时液面上该气体的压力

k_x是常数，与温度、压力及溶质和溶剂的性质有关

另外，对稀溶液，近似有

$p = k_m m_B$　　$p = k_c c_B$

注意：p 是该气体在液面上的分压力；溶质在气相和在溶液中的分子状态必须是相同的。

 稀溶液的依数性

各种溶液各有特性，但有几种性质是一般溶液所共有的。指定溶剂后，这类性质与浓度有关，而与溶质的本性无关，并且测定了一种性质还能推算其他几种性质。这类性质称为依数性。以下只讨论非挥发性溶质二组分溶液的依数性。

下面讨论几种依数性。

（1）凝固点降低

溶液凝固点的降低值和溶液的质量摩尔浓度成正比，即

$\Delta T_f = K_f m_B$

其中 $K_f = \dfrac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m(A)} \cdot M_A$ 称为质量摩尔凝固点降低常数，简称凝固点降低常数。T_f^* 为纯溶剂的凝固点，$\Delta_{fus}H_m(A)$为溶剂的摩尔熔化热，M_A 为溶剂的摩尔质量。

(2)沸点升高

溶液沸点的升高值和溶液的质量摩尔浓度成正比，即

$\Delta T_b = K_b m_B$

其中 $K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m(A)} \cdot M_A$ 称为沸点升高常数。T_b^* 为纯溶剂的沸点，$\Delta_{vap}H_m(A)$ 为溶剂的摩尔蒸发热，M_A 为溶剂的摩尔质量。

凝固点降低、沸点升高都可以用拉乌尔定律解释。

(3)渗透压

1885 年，范霍夫发现稀溶液的渗透压定律和理想气体定律相似。



$\pi V = n_B RT$ 或 $\pi = \frac{n_B}{V}RT$　　π 溶液渗透压

以上这三种依数性定律只适用于难挥发的非电解质稀溶液。对于浓溶液和电解质溶液，这几种性质也有，但比稀溶液相应的数值改变要大。对相同浓度的溶液来说，其沸点高低或渗透压大小的顺序为：

A_2B 或 AB_2 型强电解质溶液＞AB 型强电解质溶液＞弱电解质溶液＞非电解质溶液，凝固点高低的顺序相反。



典型例题解析

例1 在 2.0L 容器中装入 0.2mol O_2，0.5mol H_2，和 0.1mol Ar，温度保持在 300K，通电后氢气与氧气反应生成水。求反应前容器中的总压力，反应前 O_2，H_2 和 Ar 的分压力以及反应后剩余气体的分压。(300K 时水的饱和蒸气压为 3.5kPa)

解答 反应前　$p(O_2) = \frac{0.2 \times 8.314 \times 300}{2.0} = 253.3\text{kPa}$

同理 $p(H_2) = 628.2\text{kPa}$　$p(Ar) = 121.6\text{kPa}$

反应前总压 $p = 253.3 + 628.2 + 121.6 = 1003.1\text{kPa}$

反应后，计算可知，剩余气体为 0.1mol H_2、0.1mol Ar 和水蒸气，计算

$p(H_2) = p(Ar) = 121.6\text{kPa}$　又水的饱和蒸气压为 3.5kPa

反应后总压 $p = 121.6 + 121.6 + 3.5 = 246.7\text{kPa}$

例2 25℃时，0.1mol $C_6H_6(l)$在一个可通过提高活塞而改变体积的容器中蒸发(蒸气压为 12.3kPa)试求：

(1)体积增至何值时液体恰好消失？

(2)当体积为 12.0L 和 30.0L 时苯蒸气压将分别是多少?

(3)1 大气压,4L 空气缓慢地通过足量的苯中,苯将损失多少克?

解答 (1)由理想气体状态方程,$V=\frac{nRT}{p}=\frac{0.1\times8.134\times298}{12.3}=20.1\text{L}$

(2)当体积为 12.0L 时,由于苯处于气液共存状态,所以苯的蒸气压为其饱和蒸气压 12.3kPa。当体积为 30.0L,苯只存在气态,所以在温度不变时,$p_1V_1=p_2V_2$,得

$$p_2=\frac{p_1V_1}{V_2}=\frac{12.3\times20.1}{30.0}=8.24\text{kPa}$$

(3)空气通过苯液体后,$p_{总}=p_{空气}+p_{苯}$

所以 $p_{空气}=p_{总}-p_{苯}=101.3-12.3=89\text{kPa}$

这时,4L 空气体积变成 $V=\frac{101.3\times4}{89}=4.551$。该体积为 1 大气压下混合气体体积也是蒸气的体积。

由 $pV=nRT=\frac{m}{M}RT \quad m=\frac{pVM}{RT}=\frac{12.3\times4.55\times78}{8.31\times298}=1.76\text{g}$

例3 在恒压下,让一定量的干燥空气先缓慢通过 5% 某非挥发性物质的苯溶液,然后再缓慢通过纯苯液体,停止通气后测得第一瓶得苯溶液失重 1.24g,第二瓶的纯苯失重 0.04g,计算该溶质的分子量(假设气体、溶液均为理想状态,气液保持相平衡)。

解答 由于空气通过纯苯时失重很小且两次失重悬殊,故可忽略空气通过纯苯前后的体积变化。设被饱和的混合气体体积为 V,空气通过第一个瓶子后

$$p_1V=\frac{m_1}{M}RT \quad 其中\ p_1=p^0x_{剂}$$

由于纯苯液体上的蒸气压就是纯溶剂在此温度下的饱和蒸气压 p^0,所以通过第一个瓶子的混合气体再通过第 2 个瓶子后,有

$$p^0V=\frac{m_2}{M}RT \quad 其中\ m_2 是两次失重之和$$

由上述 3 个等式得

$$x_{剂}=\frac{p_1}{p^0}=\frac{m_1}{m_2}=\frac{1.24}{1.24+0.04}=0.9688$$

$$x_{质}=1-x_{剂}=0.0312$$

若失重的 1.24g 苯在溶液中应能溶解的溶质为

$$1.24\times\frac{5}{95}=0.06526\text{g}$$

故 $x_{质}=\frac{n_{质}}{n_{质}+n_{剂}}=\frac{m_{质}/M_{质}}{m_{质}/M_{质}+m_{苯}/M_{苯}}=0.0312$

代入数据得 $M_{质}=127.5$

所以此溶质的分子量为 127.5

例4 有一种蛋白质，估计它的摩尔质量在 12000g/mol 左右，试问那一种依数性来测定摩尔质量最好？

已知：20℃时水的饱和蒸气压为 2.33kPa；$K_b=0.51\text{K·kg·mol}^{-1}$

$K_f=1.86\ \text{K·kg·mol}^{-1}$

解答 设取 1g 样品溶于 100g 水，现分别计算该溶液在 20℃时 ΔP、ΔT_b、ΔT_f和 π 值。

$$\Delta p=p^0x_{质}=2.33\times\frac{1/12000}{1/12000+100/18}=3.51\times10^{-5}\text{kPa}$$

$$\Delta T_b=K_bm=0.51\times\frac{1}{12000}\times10=4.3\times10^{-4}\text{K}$$

$$\Delta T_f=K_fm=1.86\times\frac{1}{12000}\times10=1.6\times10^{-3}\text{K}$$

$$\pi=\frac{n_B}{V}RT=\frac{1/12000}{0.1}\times8.314\times298=2.02\text{kPa}$$

比较可知，用渗透压最好

知识迁移和能力形成

1. 在 250℃，PCl_5全部气化并能部分解离为 PCl_3和 Cl_2。将 2.98g PCl_5置于 1.0L 容器中，在 250℃全部气化之后，测定其总压力为 113kPa，那么其中含有那些气体？它们的分压力多少？
2. 纯水的蒸气压在 298.2K 时为 3167.4Pa。试问水在 P^0 压力的空气中其蒸气压为多少？（空气在水中溶解的影响忽略不计）
3. 在 100℃，100kPa 下，将 300mL 氢气和 100mL 氧气混合，点燃，并维持压力不变。问：(1)若降温到 97℃，是否有液体出现，反应后混合物的体积是多少？

   (2)若降温到 80℃，各气体分压力是多少？

   (3)若原混合气含 200mL 氢气和 100mL 氧气，反应后，冷却到 97℃，情况与前者有何不同？

   已知：80℃、97℃时水的饱和蒸气压分别为 47.3kPa、90.9kPa
4. 环己烷在其正常沸点为 80.75℃时汽化热为 358J·g^{-1}，在此温度液体和蒸气的密度分别为 0.7199 和 0.0029g·cm^{-3}，(1)计算在沸点时 dp/dT 的近似值（即

液体体积不计)和精确值(考虑液体体积);(2)估计在 10^5Pa 时的沸点;(3)欲使环已烷在 25℃ 沸腾,应将压力降低到多少?

5. 在 293K 时当 HCl 的分压为 1.013×10^5Pa 时,它在苯中的量分数为 0.0425,若 293K 时纯苯的蒸气压为 1.001×10^4Pa,问在苯与氯化氢的总压 $1p^\theta$时,100g 苯里溶解多少克 HCl?

6. 298K 时纯 $CHCl_3$ 和纯 CCl_4 的饱和蒸汽压分别为 2.64×10^4 Pa 和 1.527×10^4 Pa,若两者形成理想溶液,并由 $CHCl_3$ 和 CCl_4 各为 1.00mol 混合而成。
计算(1)与溶液呈平衡的气相组成; (2)溶液的总蒸气压。

7. 溜冰鞋下面的冰刀与冰接触的地方,长度为 7.62×10^{-2}m,宽度为 2.45×10^{-5}m。
(1)若某人的体重为 60kg,试问施加于冰的压力为多少?
(2)在该压力下冰的熔点为多少?

8. 液体 A 与液体 B 形成理想溶液,纯 A 与纯 B 的蒸气压(100K)分别为 39.99kPa 和 13.33kPa。假定 100K 时此溶液由 A 和 B 按物质的量 1∶1 组成,收集上方的蒸气后冷凝,再将冷凝后的液体再加热到 100K,然后再收集上方的蒸气并冷凝成液体,这时收集的液体中 A、B 的物质的量之比是多少?

9. 在 6℃ 时 Q 在苯和水中的分配情况见下表,表中 C_B 和 C_W 分别表示 Q 在苯和水中的平衡。假定 Q 在苯中的物种是唯一的,并与浓度与温度无关。

浓　度　(mol L^{-1})	
C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

(1)假定 Q 在水中是单体,通过计算说明 Q 在苯中是单体还是双聚体。
(2)理想稀溶液的凝固点表达式如下:

$$T_f^0 - T^f = \frac{R(T_f^0)^2 \cdot X_s}{\Delta H_f}$$

其中 T_f是溶液的凝固点,T_f^0是溶剂的凝固点,ΔH_f是溶剂的熔化热,X_S 是溶质的摩尔分数,苯的摩尔质量为 78.0g mol^{-1}。纯苯在 1 大气压下的凝固点为 5.40℃,苯的熔化热为 9.89kJ mol^{-1}。计算在 5.85g 苯中含有 0.244g Q 的溶液在 1 大气压下的凝固点 T_f。

第二章 原子结构与元素周期律

竞赛要求

1. 核外电子运动状态，用s、p、d等来表示基态构型（包括中性原子、正离子和负离子）、核外电子排布（构造原理）。

2. 电离能和电负性。

3*. 四个量子数的取值与单电子轨道能级能量的计算。

4*. s、p、d轨道的名称。

5. 主族与副族。

6. 主、副族元素从上到下性质变化的一般规律；同周期元素从左到右性质变化的一般规律。

7. s、d、ds、p、f区。

8. 元素在周期表中的位置与核外电子结构（电子层数、价电子层与价电子数）的关系。

9. 最高化合价与族序数的关系。

10. 对角线规则。

11. 金属性、非金属性与周期表位置的关系。

12. 金属与非金属在周期表中的位置。半金属。

13. 主、副族重要而常见元素的名称、符号及在周期表中的位置、常见氧化态及主要形态。

14. 过渡元素、铂系元素的概念。

知识精讲和能力培养

一、波函数和电子云

在经典力学中，质点的运动状态可以用具有确定值的坐标（位置）和动量（速度）来描述，经典粒子的能量和角动量等是连续变化的；而微观世界中的粒子具有波粒二象性，不能同时确定其位置和动量。电子作为微观粒子的一种，质量小、运动范围小、运动速度极快，具有波粒二象性，其运动状态不可能用宏观物体的运动规律来描述，而是采用波函数（ψ）来描述。原子中一个电子的波函数又称为一个原子轨道，是指电子在一定空间中的运动状态，可以描述电子在空间中出现的概率，电子云是电子在空间出现的概率密度（$|\psi|^2$）分布的形象化表示法。概率密度

代表单位体积中电子出现的概率,即:

概率=概率密度×体积

电子云并不是客观存在的,而是人们对电子在核外空间存在位置范围的一种想象图形,但它能形象地描述电子在核外空间某一区域单位体积内出现的概率(即概率密度)。用图像来表示核外电子的分布概率(波函数或原子轨道)和概率密度(电子云)时,一般从径向分布和角度分布两个方面展示。需要注意的是,在原子核附近电子出现的概率密度最大,但在该处的体积则几乎小到等于0,所以此处电子出现的概率几乎为0。随着原子半径的增大,空间体积增大而电子出现的概率密度减小,因此必将在某处出现概率的最大值,并且概率和概率密度的径向分布也肯定会存在明显不同。原子轨道或波函数的角度分布图中的正负号只代表角度函数的对称性,并不代表电荷,也不表示总的波函数的正负。下面分别列出原子轨道角度分布图和电子云的径向、角度分布图及空间分布图。

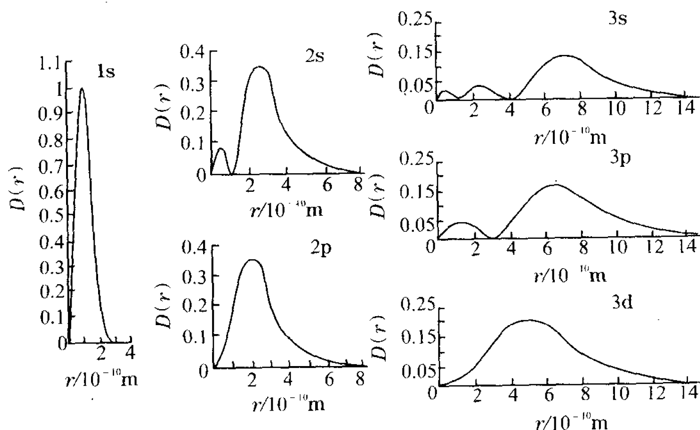


图 1-2-1　电子云的径向分布图

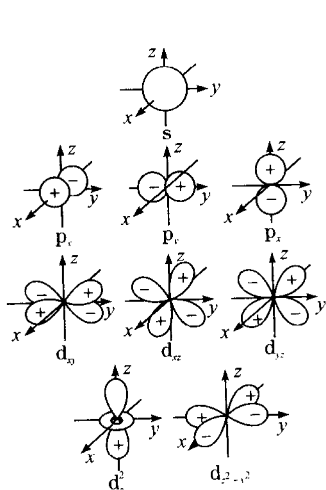


图 1-2-2　原子轨道的角度分布图

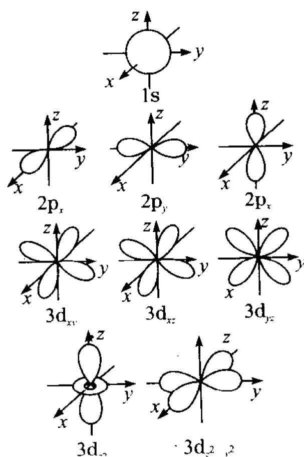


图 1-2-3　电子云的角度分布图

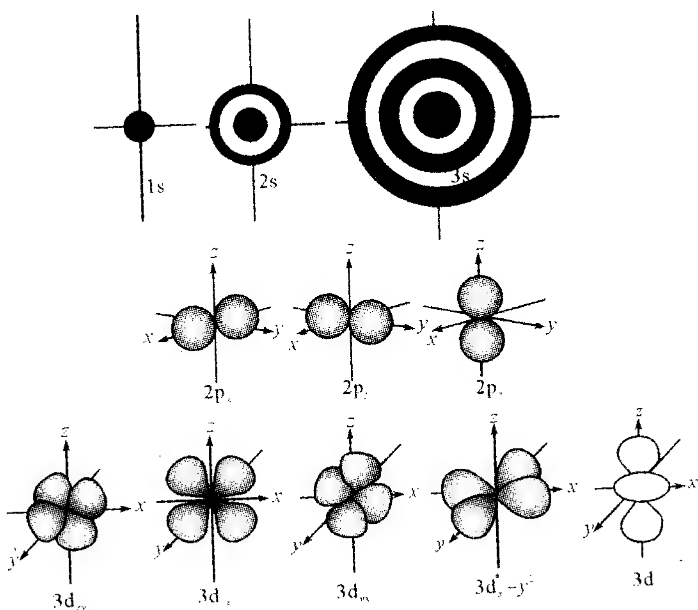


图 1-2-4　电子云的空间分布图(s 为剖面图)

二、四个量子数与核外电子运动状态

通过薛定谔方程的求解得到波函数和电子的能量。由于波函数代表电子的运动状态，不是一个纯数学问题，为了使解具有一定的实际物理意义，在求解过程中引进了几个满足一定条件的参数：

主量子数　$n=1,2,\cdots$

角动量量子数　$l=0,1,2,\cdots,(n-1)$

磁量子数　$m=-l,-(l-1),\cdots,-1,0,1,\cdots,(l-1),l$

自旋角动量量子数　$m_s=+1/2$ 或 $-1/2$

这四个量子数决定着电子的运动状态。

1 电子层

在一个原子内，具有相同主量子数的电子几乎在相同的空间内运动，将这一空间近似看作“层”，我们称之为电子层。核外电子是分层排布的，按能量由高到低分为不同的电子层。氢原子中每一个电子层的能量为：$E=-\frac{13.6}{n^2}eV$，n 为主量子数，其取值依次为 1,2,3,4,5,6,7,…，由 n 值对应的电子层依次记为 K,L,M,N,O,P,Q,…。在原子核的静电作用下，核外电子的能量越高，一般离核越远，电子层序数越大，当 n 趋向于无穷大时，电子的能量达到完全脱离原子核吸引的程度，其值记为 0。

2 电子亚层

在同一电子层内，电子的能量还可能存在一定的差别。这种现象可以理解为：由于能量的差别可以将电子层进一步划分为不同的电子亚层。同一电子层内的不同电子亚层是由角动量量子数 l 决定的。l 决定了电子在空间角度分布的情况，即与电子云的形状有关，$l=0$，电子云为球形，用 s 表示；$l=1$，电子云为哑铃形，用 p 表示；$l=2$，电子云为纺锤形，用 d 表示；$l=3$，电子云形状更为复杂，用 f 表示。在多电子原子中，当 n 值相同时，不同的 l 值对应电子的能量高低顺序为：$E_{ns}<E_{np}<E_{nd}<E_{nf}$。

3 轨道

在同一电子层的相同电子亚层内，电子的能量几乎相同，但其运动时的伸展方向可能存在差异，我们将同一电子亚层内具有不同伸展方向的电子运动空间称为轨道。轨道是由磁量子数 m 决定的，m 的取值为 $0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$。$l=0$时，$m=0$，s 亚层只有一个轨道；$l=1$ 时，$m=0,\pm1$，p 亚层有三个轨道分别记为 p_x,p_y,p_z；$l=2$，$m=0,\pm1,\pm2$，d 亚层有五个轨道分别记为 $d_{xy},d_{xz},d_{yz},d_{x^2-y^2},d_{z^2}$。

自旋状态

在同一轨道内最多可以容纳2个电子，而在同一个原子中不存在运动状态完全相同的电子，所以在同一轨道中的电子必定会有所区别，一般用两种不同的自旋方向来加以区别，两种自旋方向分别用向上和向下的箭头（↑和↓）表示，我们将两种不同自旋方向的核外电子的运动状态称为自旋状态。为了描述电子的自旋这一现象，科学研究中又引入了另一个量子数——自旋角动量量子数，其取值有两种 $+1/2$ 和 $-1/2$，用以表示电子自旋的两种状态。

综上所述，根据四个量子数的解释可以归纳出电子在原子核外的运动状态的种数即各电子层最多可能容纳的电子数。

主量子数 n	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
角动量量子数 l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
电子亚层符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
磁量子数 m	0	0	0、±1	0	0、±1	0、±1、±2	0	0、±1	0、±1、±2	0、±1、±2、±3
亚层轨道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数	1	4		9			16			
电子运动状态种数	2	8		18			32			

三、核外电子的排布规律

电子在核外排布时依次进入电子层、电子亚层、轨道等不同运动空间，体现不同的空间运动状态；在同一轨道内的电子又存在自旋状态的不同。根据光谱实验数据以及对元素性质周期性的分析，归纳出多电子原子中电子在核外排布应该遵循的三条规律：能量最低原理、泡利（Pauli）不相容原理和洪特（Hund）规则。

能量最低原理

“体系的能量越低，越稳定”，这是自然界的普遍规律。原子核外电子的排布也遵循这条规律，多电子原子在基态时核外电子总是尽可能地先占据能量最低的轨道，称为能量最低原理。轨道的能量高低顺序的得出比较复杂，不便于初学者的学习。在此我们只是借用一种结论——鲍林（Pauling）原子轨道近似能级图。

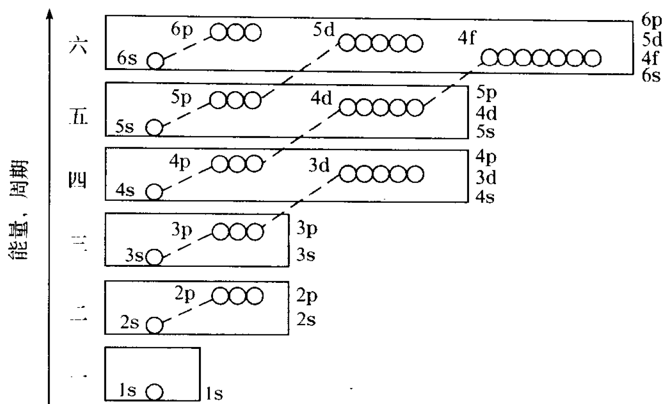


图 1-2-5　原子轨道近似能级图

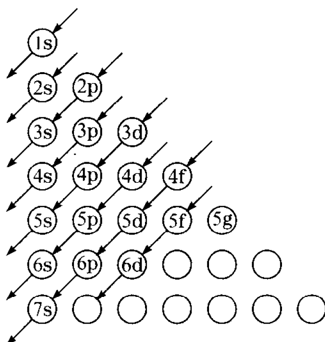


图 1-2-6　基态原子核外电子在原子轨道上的排布顺序

近似能级图是按原子轨道能量高低的顺序排列的，能量相近的一组划为一个能级组（放在同一个方框内）。不同能级组之间的能量差较大，同一能级组内各能级之间的能量差别较小。量子力学将能量相同的状态称为简并状态。如 p 轨道是三重简并态，d 轨道是五重简并态，f 轨道是七重简并态等。

泡利不相容原理

在同一个原子中不可能有四个量子数完全相同的 2 个电子同时存在，称为泡利不相容原理。换句话说，同种运动状态的电子只有一个，在同一轨道上最多只能容纳自旋方向相反的 2 个电子。各电子层中电子的最大容量是 $2n^2$ 个。

3 洪特规则

为了使体系的总能量最低，电子在能量相同的轨道（即等价轨道）上排布时，总是尽可能以自旋相同的方向分占不同的轨道，这称为洪特规则。如碳原子核外电子的排布为：1s 轨道上有 2 个电子，2s 轨道上也有 2 个电子，余下的 2 个电子以相同方向的自旋分布在三个 2p 轨道的任意两个轨道上，而并不是以相反方向自旋分布在一个 2p 轨道上（如图 1-2-7 所示）。

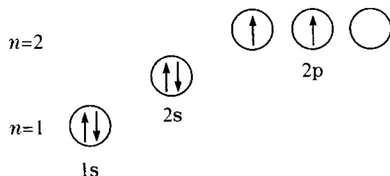


图 1-2-7　碳原子核外电子的排布

2 个电子分占不同的 2p 轨道而不是占有同一个 2p 轨道的主要原因是分散排列可以减弱电子之间的排斥作用，降低体系的总能量。通过实验进一步证明：当轨道被电子半充满或全充满时最为稳定，这被称为洪特规则的特例。

泡利不相容原理和洪特规则最初都是从实验中归纳出的一种假设，后来证明它们符合量子力学的原理。洪特规则实际上是能量最低原理的具体化。

四、核外电子的基态排布式

根据核外电子排布的三条规律和鲍林原子轨道近似能级图，我们可以将基态原子的核外电子按一定的方式进行排布。一种方式是电子排布式，按能量由低到高的顺序将电子亚层从左到右进行排列，并在电子亚层符号的右上角标出该电子亚层上分布的电子数。如：

$_{1}H$　　$1s^1$

$_{2}He$　　$1s^2$

$_{3}Li$　　$1s^22s^1$

$_{4}Be$　　$1s^22s^2$

$_{5}B$　　$1s^22s^22p^1$

$_{10}Ne$　　$1s^22s^22p^6$

$_{11}Na$　　$1s^22s^22p^63s^1$

$_{12}Mg$　　$1s^22s^22p^63s^2$

$_{13}Al$　　$1s^22s^22p^63s^23p^1$

$_{18}Ar$　　$1s^22s^22p^63s^23p^6$

$_{19}K$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
$_{20}Ca$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
$_{21}Sc$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
$_{30}Zn$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
$_{31}Ga$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
$_{36}Kr$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
$_{37}Rb$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
$_{48}Cd$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
$_{49}In$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
$_{54}Xe$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
$_{55}Cs$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$

另一种方式是轨道排布式,用圆圈或方框表示不同的轨道,按能量由低到高排列,并用箭头表示轨道内分布的电子,箭头的方向表示电子自旋的方向。如:



五、元素周期律

1 定义

元素的性质随着元素原子序数的递增而呈现规律性的变化,这种规律称为元素周期律。元素的性质包括:电离能、电子亲和能、电负性、主要化合价、原子半径等。

2 本质

元素性质的周期性变化是由元素原子结构的周期性变化引起的,即结构决定性质。

六、元素周期表

1 结构

元素周期表是元素周期律的具体呈现形式,元素在表中的分布主要取决于元素原子的结构特点,即原子核内的质子数和核外电子的运动状态,随着元素原子序数(质子数)的递增,根据容纳电子的电子层数和价电子数将元素周期表分为周期和族。

(1)周期:将容纳电子的电子层数(即描述核外电了运动状态的最大主量子数)相同的元素按原子序数从大到小的顺序由左到右排成一行,称为周期。最大主量子数即为周期序数。

(2)族:将价电子数相同的元素按原子序数从大到小的顺序由上到下排成一列,称为族。周期表中共有18列分为16个族。其中第一、二、十三到十七共七列称为主族(用A表示),族序数等于价电子数,用罗马数字表示。按上述列的顺序依次记为ⅠA~ⅦA;第十一、十二、三到七共七列称为副族(用B表示),族序数用罗马数字表示。按上述列的顺序依次记为ⅠB~ⅦB,其中ⅠB和ⅡB的族序数等于最外层电子数,ⅢB~ⅦB的族序数等于价电子数;第八、九、十共三列作为一个族称为Ⅷ族,其族序数等于第八列的价电子数;第十八列所有元素原子都达到稳定结构,称为零族。副族和Ⅷ族元素原子的最后一个电子填入的不是最外层而是次外层或倒数第三层,称之为过渡元素。

(3)分区:根据元素最后一个电子填充的电子亚层不同,将周期表中的元素分为5个区。

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1~7	s区		d区						ds区		p区					

f区
镧系
锕系

图 1-2-8　周期表中元素的分区

元素的化学性质主要决定于价电子,而周期表的分区主要基于元素的价电子构型。

问题:

a.如何确定每一个周期的元素种数?根据归纳出的规律能推测第八周期以后的元素种数吗?

b.周期表中列的相对顺序是由什么决定的?

c.你能确定已知原子序数的某种元素在周期表中的位置吗?(如34号元素、167号元素)

d.由各族价电子的构型来归纳其主要化合价的特点。

e.分析处于周期表左上和右下对角线上的相邻两元素的性质关系。

七、原子结构与元素的性质

元素的性质是由原子结构决定的。下面我们就以原子结构的内容为基础，分析元素的性质。



原子半径

对原子来说，其本身并没有一个截然分明的界面，因此也就不存在绝对意义上的原子半径。通常所说的原子半径，是指相邻原子的平均核间距离的一半。根据原子之间作用力的不同，原子半径一般可分为三种：共价半径、金属半径、范德华半径。

共价半径：以共价键(一般指的是共价单建)结合的同种元素的两个相邻原子之间的核间距离的一半称为该原子的共价半径。

金属半径：金属晶体中两个相邻金属原子的核间距离的一半称为该原子的金属半径。

范德华半径：单原子分子晶体中仅靠范德华力结合在一起的两个相邻原子的核间距离的一半称为该原子的范德华半径。

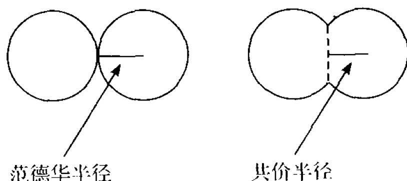


图 1-2-9　共价半径与范德华半径的对比图

原子半径的大小与原子的结构有直接的关系。主要表现在以下几个方面：原子的电子层数越多，无论是从空间位置的角度还是从电子相互排斥的角度来说均有利于原子半径的增加；核内质子数越多，增强了原子核对核外电子的吸引能力，有利于原子半径的缩小。对于不同原子的半径对比来说，上述两个因素是矛盾的，对比时要看谁是主要影响因素。电子层数相同时，一般核内质子数越多，原子半径越小(后者是影响因素)；电子层数不同时，如果最外层电子数相同(同族)一般核内质子数越多，电子层数必定越多，原子半径越大(前者是主要影响因素)；如果电子层数和最外层电子数都不同，质子数增加，原子半径的变化就不能确定。



电离能

某元素每摩尔处于基态的气态原子失去电子变成 +1 价的气态离子所需要的能量，称为该元素的第一电离能，也称为第一电离势。一般用字母 I_1 表示，单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。某元素每摩尔处于基态的 +1 价气态离子再失去电子变成 +2

价的气态离子所需要的能量，称为该元素的第二电离能，也称为第二电离势。用字母 I_2表示。依此类推同一元素的其他电离能。电离能的大小是衡量元素的气态原子失去电子能力强弱的一个标准。元素电离能的大小决定于三个结构方面的因素：原子的核内质子数、原子半径、电子构型。运用所学知识分析下列问题：

①同一元素的不同电离能之间的关系应该是怎样的？

②同一周期元素随原子序数的递增其第一电离能的变化总趋势是怎样的？

③同一主族元素随原子序数的递增其第一电离能的变化总趋势是怎样的？

④同一周期元素第一电离能的变化为什么存在特例？



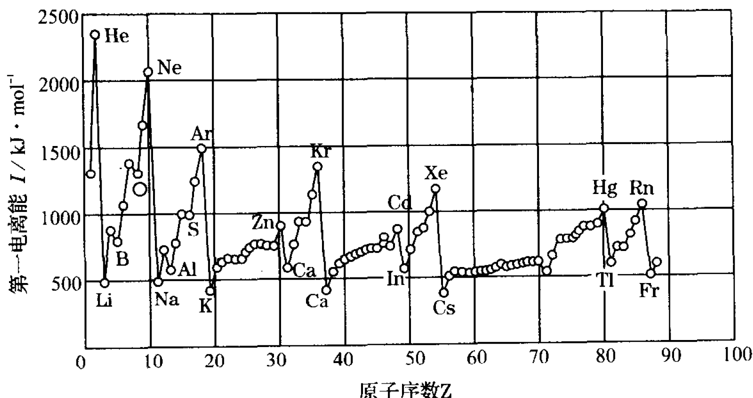


图 1-2-10　元素第一电离能的周期性变化

⑤某些元素相邻的两级电离能之间的差别为什么有较大的悬殊？（参考下表）

元素	电离能/kJ·mol^{-1}				
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Na	494	4560	6940	9540	13400
Mg	736	1450	7740	10500	13600
Al	577	1820	2740	1160	14800

5 电子亲和能

某元素的每摩尔气态原子得到电子形成 -1 价气态离子时所放出的能量称为该元素的第一电子亲和能，也叫做第一电子亲和势。元素的第一亲和能越大，表示原子得到电子的倾向越大，是衡量元素的气态原子得到电子能力强弱的一个

标准。影响电子亲和能的因素比较复杂,其变化不如电离能的规律性强。元素的第一电子亲和能一般为正值,表示放出能量;第二电子亲和能一般为负值,表示吸收能量。目前测定电子亲和能的准确性较差,实际应用也较少。第一电子亲和能大致的变化规律是:同一周期从左到右增大;同一族从上到下减小。

思考:试从原子结构的角度解释:F 和 O 的第一电子亲和能为什么分别小于同族的 Cl 和 S?

4 电负性

元素原子在相互化合时原子对电子吸引能力的相对大小就称为元素的电负性。电负性是相对值,我们通常采用的是鲍林的元素电负性值,鲍林指定氟元素的电负性为 4.0 作为基准,求出其他元素的电负性,铯元素的电负性为 0.7。电负性是元素金属性、非金属性强弱的量化标准,也是划分金属元素和非金属元素的粗略标度。电负性越大,非金属性越强,金属性越弱。一般地说,金属元素的电负性在 2.0 以下,而非金属元素的电负性在 2.0 以上,请注意这并不是一个严格的界限。

问题分析:

从结构决定性质的角度出发,分析同周期从左到右,同主族从上到下元素的性质(电离能、电子亲和能、电负性、主要化合价、原子半径)的递变规律并解释原因。

典型例题解析

例1 假定某个星球上的元素服从下面的量子数限制:$n=1,2,3\cdots$;$l=0,1,2\cdots,n-1$;$m=\pm1$;$m_s=+1/2$。则此星球上,前 4 个惰性元素的原子序数各是多少?

解答 根据量子数的限制,$m=\pm1$ 说明每个亚层只有 2 个轨道(特殊的 s 亚层只有 1 个轨道),所以电子层数每增加 1,轨道数就增加 2。又因为 $m_s=+1/2$,所以每个轨道上只能有 1 个电子,轨道数就等于电子数,每一周期的元素种数成等差数列(首项 $a_1=1$,公差 $d=2$)增加,这样,可得如下周期表形式:

1

2 3 4

5 6 7 8 9

10 11 12 13 14 15 16

每一周期只能有$(2n-1)$个元素，最后一种元素的序数为n^2。满壳层者为惰性元素，即1,4,9,16号元素。

例2 假设我们的世界从三维变为二维，请问：元素周期表将变成什么样子？画出前4个周期来说明。

解答 本题的知识基础是核外电子运动状态、电子云图形和构造原理. 通常设二维世界为xy平面，则从三维变为二维，p_z、d_{z^2}、d_{xz}、d_{zy}均不复存在，所有在这些轨道上填有电子的元素不复存在，再假设电子基本上仍按构造原理填入剩下的轨道，全满规则也仍存在，便得出答案。

H($1s^1$)	He($1s^2$)				
Li ($2s^1$)	Be($2s^2$)	B($2p^1$)	C($2p^2$)	F($2p^3$)	Ne($2p^4$)
Na($3s^1$)	Mg($3s^2$)	Al($3p^1$)	Si($3p^2$)	Cl($3p^3$)	Ar($3p^4$)
K($4s^1$)	Ca($4s^2$)	Sc($3d^14s^2$)	Ti($3d^24s^2$)	Cu($3d^44s^1$)	
	Zn($3d^44s^2$)	Ga($4p^1$)	Ge($4p^2$)	Br($4p^3$)	Kr($4p^4$)

注意：元素名称是根据最高氧化态假设的，其名称可不同于已知的元素而另起名称，但一个周期中元素的总数不变。

元素原子序数按周期和族排布为：

1	2								
3	4					5	6	7	8
9	10					11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

例3 现代原子结构理论认为，在同一电子层上，可有s、p、d、f、g、h……亚层，各亚层分别有1、3、5……个轨道。试根据电子填入轨道的顺序原则预测：

(1)第8周期共有______种元素；

(2)原子核外出现第一个6f电子的元素的原子序数是__________；

(3)根据“稳定岛”假说，第114号元素是一种稳定同位素，半衰期很长，可能在自然界都可以找到。试推测114号元素属于______周期，______族元素，原子的外围电子构型是______________。

解答 (1)根据电子的填充特点：$(n-3)g(n-2)f(n-1)dnsnp$，可知在第8周期中，含有s、p、d、f、g，其填充的元素种数为：$1\times2+3\times2+5\times2+7\times2+9\times2=50$（种）；解答此问时还可以根据元素原子核外电子排布规律，分析每一周期中元素的种数，探索周期数和所能容纳的元素种数的规律，用数学归纳法得出通式，得出答案。请看下列的归纳：

周期数	能级组	电子亚层数	电子数	周期所能容纳的元素种数
1	$1s^2$	1	$2=2\times1^2$	2
2	$2s^22p^6$	2	$8=2\times2^2$	8
3	$3s^23p^6$	2	$8=2\times2^2$	8
4	$3d^{10}4s^24p^6$	3	$18=2\times3^2$	18
5	$4d^{10}5s^25p^6$	3	$18=2\times3^2$	18
6	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	4	$32=2\times4^2$	32
n	$S^2\cdots np^6$			

综上归纳，当 n 为偶数时，每一能级最多可容纳 $2(n/2+1)^2$ 个电子，化简即得 n 周期含 $\frac{(n+2)^2}{2}$ 种元素；当 n 为奇数时，每一能级最多可容纳 $2\left(\frac{n-1}{2}+1\right)^2$ 个电子，化简即得 n 周期含 $\frac{(n+1)^2}{2}$ 种元素。这样不难推出第 8 周期所能容纳的电子数为 50 种元素

(2)根据(1)的分析，第一个出现 6f 的元素应该是第 8 周期ⅢB 族，应该为类锕系元素，其电子构型为 $6f^17d^18s^2$。因此它的原子序数为 139。

(3)114 号元素可以氡为基准，根据每一周期的元素种类，得知该元素应该在第七周期，而位于第七周期的稀有元素的原子序数应该为 118 号。然后逐步往元素周期表的前面推，正好推到ⅣA 族，因此它的价电子构型为 $7s^27p^2$。

例4 无机化合物甲、乙分别由三种元素组成。组成甲、乙化合物的元素的特征排布都可表示如下：as^a、bs^bbp^b、cs^ccp^{2c}。甲是一种溶解度较小的化合物，却可溶于水溶液。由此可知甲、乙的化学式分别是________、________；甲溶于乙的水溶液化学方程式为________________________。

解答 根据原子核外电子排布规律可知 as^a 可能为 $1s^1$ 或 $2s^2$，即为 H 或 Be；bs^bbp^b，由于电子已进入 p 亚层，故 b 必为 2 即 $2s^22p^2$ 为 C；cs^ccp^{2c} 同理分析得 $2s^22p^4$ 为 O；又根据溶解度可知甲为 $BeCO_3$，乙为 H_2CO_3。

反应的化学方程式为：$BeCO_3+H_2CO_3 = 2Be(HCO_3)_2$

例5 给出 K^+、Ti^{4+}、Mn^{2+}、Fe^{3+}、Cu^+、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}、Pb^{2+} 离子的基态的价层电子组态，并指出它们最外层有几个电子，归纳周期表各区元素的正离子的最外层电子数的规律。



正离子	价层电子组态	最外层电子组态	最外层电子数	所在区
K^+	$4s^0$	$3s^23p^6$	8	s
Ti^{4+}	$3d^24s^03s^2$	$3s^23p^6$(3d 轨道全空)	8	d
Mn^{2+}	$3d^54s^0$	$3s^23p^63d^5$(3d 轨道半满)	13	d
Fe^{3+}	$3d^54s^0$	$3s^23p^63d^5$(3d 轨道半满)	13	d
Cu^+	$3d^{10}4s^0$	$3s^23p^63d^{10}$(3d 轨道全满)	18	ds
Cu^{2+}	$3d^94s^0$	$3s^23p^63d^9$(特例)	17	ds
Zn^{2+}	$3d^{10}4s^0$	$3s^23p^63d^{10}$(3d 轨道全满)	18	ds
Al^{3+}	$3s^03p^0$	$2s^22p^6$	8	p
Pb^{2+}	$6s^26p^0$	$6s^2$(特例)	2	p

例6 图 1-2-11 表示元素 X 的头五级电离能的对数值,试推测 X 可能是哪些元素?

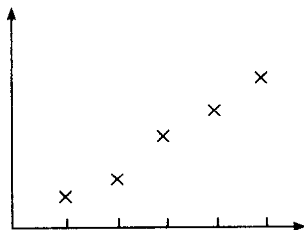


图 1-2-11　元素 X 的头五级电离能的对数值示意图



要注意图中纵坐标的标度是对数值,因此 X 元素的第二和第三电离能之间有突变,说明它由两个电子容易电离,电离第三个电子需要破坏 8 电子构型,所以它是ⅡA 族元素。图中示出 5 个电子的电离能值,因此它不可能是 Be,因为 Be 原子总共只有 4 个电子。综上分析,X 可能是 Mg、Ca、Sr 或 Ba。

(本题考察对图形的分析能力)



知识迁移和能力形成

1. 迄今已合成的最重元素是 112 号,它是用 $^{70}_{30}Zn$ 高能原子轰击 $^{208}_{82}Pb$ 的靶子,是锌核与铅核熔合而得。科学家通过该放射性元素的一系列衰变的产物确定了它的存在,总共只检出一个原子。该原子每次衰变都放出一个高能 α 粒子,最后得到比较稳定的第 100 号元素镄的含 153 个中子的同位素。

(1)112 号是第几周期第几族元素

(2)它是金属还是非金属

(3)你认为它的最高氧化态至少可以达到多少?

(4)写出合成 112 号元素的反应式(反应式中的核素要用诸如$^{3}_{1}H$、$^{208}_{82}Pb$ 等带上下标的符号来表示,112 号元素符号未定,可用 M 表示)。

2. 1999 年是人造元素丰收年,一年间得到第 114、116 和 118 号三种新元素。按已知的原子结构规律,118 号元素应是第______周期第______族元素,它的单质在常温常压下最可能呈现的状态是______(气、液、固)态。近日传闻俄罗斯合成了第 166 号元素,若已知原子结构规律不变,该元素应是第______周期第______族元素。

3. 元素的性质能用元素周期表预言。请根据元素周期律的有关知识回答下面近来合成的 114、116 和 118 号元素的有关问题:

(1)给出位于元素周期表中 114、116 和 118 号元素上方的元素名称和元素符号

(2)预言 114、116、和 118 号元素的电离能之间的大小关系。预测它们电离能与同族上方元素的电离能的大小,阐述你的理由。

(3)预测 114 号元素的氧化态,哪一种氧化态较稳定。请说明理由。

(4)试说明 114、116、118 号元素能人工合成出来,而 113、115 和 117 号元素却没有人工合成出来?

4. 下列各组量子数中,取值合理的是 ( )

A. $n=3, l=2, m=0, m_s=+1/2$

B. $n=2, l=2, m=1, m_s=-1/2$

C. $n=4, l=2, m=0, m_s=\pm 1/2$

D. $n=2, l=0, m=1, m_s=+1/2$

5. 下列轨道上的电子在 xy 平面上出现机会为零的是 ( )

A. $3p_z$　　B. $3d_{z^2}$　　C. $3d_{xz}$　　D. $3d_{yz}$

6. 写出原子序数分别为 38、52、63、76 的四种元素原子的电子排布式,并判断它们在周期表的位置极其元素名称。

根据下列五种元素的电离能数据(单位:$kJ \cdot mol^{-1}$),回答 7~11 题

元素符号	I_1	I_2	I_3	I_4
Q	2080	4000	6100	9400
R	500	4600	6900	9500
S	740	1500	7700	10500
T	580	1800	2700	11600
V	420	3100	4400	5900

7. 在周期表中,最可能处于同一族的是 (　　)

A. Q和R　　B. S和T　　C. T和V　　D. R和T　　E. R和V

8. 电解它们的熔融氯化物,阴极放电反应最可能正确的是 (　　)

A. $Q^{2+}+2e \rightarrow Q$　　B. $R^{2+}+2e \rightarrow R$

C. $S^{3+}+3e \rightarrow S$　　D. $T^{3+}+3e \rightarrow T$　　E. $V^{2+}+2e \rightarrow V$

9. 它们的氯化物的化学式,最正确的是 (　　)

A. QCl_2　　B. RCl　　C. SCl_3　　D. TCl　　E. VCl_4

10. S元素最可能的是 (　　)

A. s区元素　B. 稀有气体元素　C. p区元素　D. 准金属　E. d区元素

11. 下列元素中,化学性质核物理性质最像Q元素的是 (　　)

A. 硼　　B. 铍　　C. 锂　　D. 氢　　E. 氦

12. 请根据下列数据,估计43号元素锝(Tc)的原子半径。

四周期元素	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
原子半径/pm	147	134	127	126	126	125	124
五周期元素	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
原子半径/pm	160	146	139		134	134	137
六周期元素	Hf	Ta	W	Re	Os	Lr	Pt
原子半径/pm	159	146	140	137	135	136	139

13. 不久前科学家将$^{66}_{30}Zn$和$^{208}_{82}Pb$两原子经核聚合放出一定数目的中子,得到112号新元素的原子,该原子的质量数为267。下列说法正确的是 (　　)

A. 112号元素位于第8周期第Ⅷ族

B. 该元素的原子属稳定性同位素

C. 该元素是“两性”金属元素

D. 上述两原子核聚合时释放出1个中子

14. 某元素原子的第n层上的电子数比第(n-1)层上多10个电子。比第(n+1)层上少14个电子。则该元素处于元素周期表的位置可能是 (　　)

A. 第七周期　　B. 第六周期　　C. 第五周期　　D. 第四周期

第三章 化学键与分子结构



竞赛要求

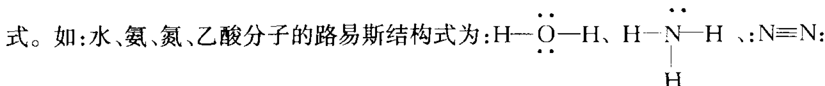
1. 路易斯结构式(电子式)。
2. 价层电子互斥模型对简单分子(包括离子)立体结构的预测。
3. 杂化轨道理论对简单分子(包括离子)立体结构的解释。
4. 共价键、σ键、Π键、大Π键。
5. 共轭(离域)的一般概念
6. 等电子体的一般概念。
7. 范德华力的数量级(不要求分解为取向力、诱导力、色散力)。
8. 氢键,形成氢键的条件,氢键的键能,氢键与物理性质的关系。
9. 其他分子间作用力的一般概念。
10*. 分子轨道的基本概念,键级,分子轨道理论对氧的顺磁性的解释。

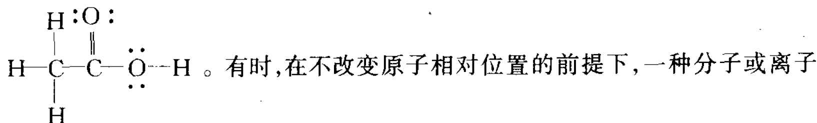


知识精讲和能力培养

一、路易斯结构式

在分子结构中,每一对共用电子对用一根短线来表示,同时将未成键的价电子用小黑点标在元素符号的周围,这样表示分子结构的一种式子称为路易斯结构式。如:水、氨、氮、乙酸分子的路易斯结构式为:





。有时,在不改变原子相对位置的前提下,一种分子或离子可以写出多种路易斯结构式。如:N_2O 可以写出两种路易斯结构式,$\ddot{N}=N=\ddot{O}$、$:N\equiv N-\ddot{O}$。但实际上只有一个式子是最稳定的,为了判断这种稳定结构,引入了"形式电荷"进行计算。形式电荷可用下述方法确定:

$$q=n_v-n_L-n_b$$

q—形式电荷,n_v—价电子,n_L—未成键的价电子,n_b—成键电子(每形成一个单键可认为该原子贡献一个电子)。

判断原则:a.结构式中各原子的形式电荷越接近于0越稳定;

b.若相邻原子的形式电荷均不是0,则电负性大的原子的形式电荷为负值而电负性小的原子的形式电荷为正值的结构稳定。

经判断,:N≡N=Ö更稳定。

二、化学键:相邻原子间强烈的相互作用

离子键

(1)定义:阴阳离子通过静电作用所形成的化学键叫做离子键。

(2)形成条件:电负性相差较大(一般定为大于1.7)、未达到稳定结构通过电子得失能形成阴阳离子的元素原子。

(3)特征:没有方向性和饱和性(实际是相对饱和性)

(4)强弱判断标准:晶格能是判断离子键强弱的一种标准。晶格能越大则离子键越强。晶格能是由气态的阴阳离子结合成1mol晶体形成离子键时所释放出的能量。

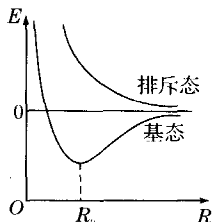
(5)用离子键解释离子化合物的某些性质:离子键的基本构成微粒是离子,离子的电荷、离子的半径、离子的半径比等影响着离子化合物的某些性质。具体表现在如下几个方面:离子所带电荷越多,一般离子键越强,离子化合物的熔、沸点越高,硬度越大;离子半径越小,一般离子键越强且离子性越大,离子化合物的熔、沸点越高,硬度越大并且在极性溶剂中的溶解性越强;离子的半径比决定着离子化合物的晶体结构,在更大程度上影响着离子化合物的性质。

共价键

(1)定义:原子之间通过共用电子对所形成的化学键称为共价键。

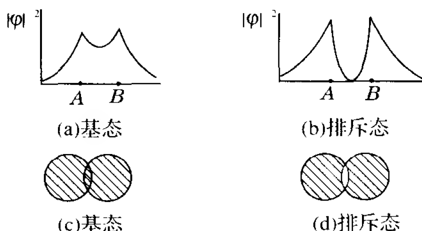
(2)形成条件与过程:电负性相差较小(一般定为小于1.7)或相等、未达到稳定结构的元素原子,无法通过电子得失能形成阴阳离子,而是采取电子共用的方式达到价层电子的稳定结构,电子的共用也就意味着电子云的重叠。以H_2中H-H键的形成过程为例来描述共价键的形成过程:假设两个氢原子中的电子是自旋相反的,当两个氢原子相互接近时,两原子的原子核同时会对自己和对方的电子产生吸引作用,与此同时带同性电荷的两电子之间、两原子核之间会存在着排斥作用。但开始时吸引作用大于排斥作用而使两原子核的距离逐渐缩小,当两原子核的距离缩小到一定数值(记为R_0)时,吸引作用等于排斥作用,体系的能量达到最低点(这种状态称为H_2的基态),形成稳定H_2的同时两原子间产生了一种强烈的相互作用—共价键。而如果两原子的电子自旋方向是相同的,两原子相互接近时排斥作用永远大于吸引作用,并且越是靠近体系的能量越高,不能形成稳

定的分子，这种不稳定的状态称为 H_2的排斥态。



分子形成过程能量与核间距关系示意图

图 1-3-1



H_2两种状态的$|\psi|^2$和原子轨道重叠示意图

图 1-3-2

(3)特征：有方向性和饱和性。共价键的方向性是由电子云的伸展方向决定的，除了 s 轨道是球形对称外，其他原子轨道在空间都有一定的伸展方向，只有沿着电子云密度最大的某个方向发生重叠，重叠程度才可能达到最大，形成稳定的共价键。其他方向都很少重叠或不重叠。例如，形成 H_2S 分子时，S 原子的价电子结构为 $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^2$，成单的电子是 $3p_x$和 $3p_y$，两个氢原子的 1s 轨道只能沿 x 轴和 y 轴方向接近 s 原子，发生较大程度的重叠形成共价键，其键角为 92°非常接近于 $3p_x$和 $3p_y$两轨道的垂直关系。共价键的饱和性是指每个原子成键的总数或以单键相连的原子数目是一定的，因为共价键的本质是原子轨道的重叠和共用电子对的形成，每个原子未成对的单电子或价电子数是一定的，形成共用电子对的数目也是一定的。

(4)键参数：为描述共价键的性质而引入的几个物理量。

键能：每拆开 1mol 共价键需要吸收的能量，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。它是来描述键的强弱的一个物理量，键能越大，键就越强。

键长：即共价键的长度，也就是成键原子的核间距离。它也是来描述键的强

弱的一个物理量，键长越短，键能越大，键就越强。

键角：存在多个化学键的物质中键与键的夹角（主要指成键原子原子核之间的夹角）。键角和键长可以决定分子的构型。

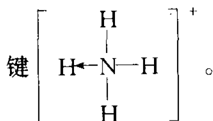
问题分析：Ⅰ从轨道重叠的角度分析键长与键能的关系。

Ⅱ如何理解“键角和键长可以决定分子的构型”？

(5)类型：根据共用电子对的提供方式不同共价键可分为正常共价键和配位共价键(配位键)，根据共用电子对是否有偏移共价键分为极性共价键(极性键)和非极性共价键(非极性键)，根据原子轨道重叠方式不同共价键可分为 σ 键和 π 键。

a. 正常共价键和配位键

共用电子对是由成键的两个原子各提供 1 个电子组成而形成的共价键称为正常共价键。

共用电子对是由成键的两个原子中的一个原子提供，另一个原子只提供控轨道所形成的共价键称为配位键。通常用“→”表示配位键。如：在 NH_4^+ 中的配位键  。

b. 极性键和非极性键

电负性差值为 0 的元素的原子形成的共价键称为非极性键。

电负性差值不等于 0 的元素的原子形成的共价键称为极性键。极性键的极性也由强弱之分，成键原子的电负性差值越大，键的极性越强，当成键原子的电负性差值增大到一定程度，极性键就变成了极性更强的离子键。

c. σ 键和 π 键

原子轨道按“头碰头”的方式发生轨道重叠，轨道重叠部分沿键轴呈圆柱形对称，这种共价键称为 σ 键。

原子轨道按“肩并肩”的方式发生轨道重叠，轨道重叠部分关于通过键轴的一个平面呈面对称，这种共价键称为 π 键。

当相邻原子的 p 轨道相互平行，而可填入其中的电子数目小于轨道数的两倍时，这些 p 轨道按“肩并肩”的方式发生轨道重叠形成一个特殊的共价键—离域 π 键或共轭大 π 键。通常用 π_a^b 表示，a 为轨道数，b 为电子数。

问题分析：Ⅰ. 用价层电子的轨道伸展方向分析 N_2 的成键情况。

Ⅱ. 用轨道重叠方式分析 σ 键和 π 键的键能大小及在化学反应中的活泼性。

Ⅲ. 用离域 π 键的结构特点分析塑料导体的导电原理

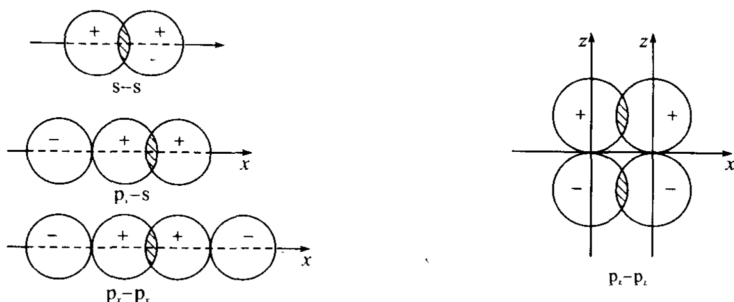


图 1-3-3 σ键(左)和π键(右)

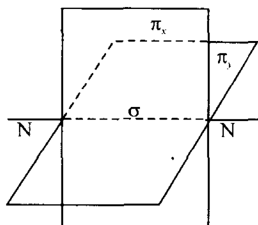


图 1-3-4 N_2的成键情况

3 金属键

(1)定义:金属原子容易失去电子变为金属阳离子,失去的电子在整个金属的内部自由运动,我们把金属阳离子和自由电子之间强烈相互作用而形成的化学键称为金属键。

(2)特征:无方向性和饱和性。

三、分子间作用力

1 分子的极性

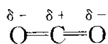
对于任何一个分子,必定存在一个正电荷重心和一个负电荷重心,如果分子中正电荷重心与负电荷重心相重合,该分子就是非极性分子;如果分子中正电荷重心与负电荷重心不重合,则该分子就是极性分子,并且分子中存在正、负两极。

(1)对于双原子分子来说,分子的极性是由化学键的极性引起的。也就是说,形成双原子分子的化学键是极性的,则分子一定是极性的,如 HF、HCl、HBr、HI 等;形成双原子分子的化学键是非极性的,则分子一定是非极性的,如 H_2、O_2、Cl_2、Br_2、I_2、N_2等。

(2)对于多原子分子来说,形成分子的化学键有极性,但分子不一定是极性分

子。其分子的极性主要取决于分子结构是否为中心对称。对于原子个数比为1:2的 CO_2 和 H_2O 键的极性和分子极性的关系如下：

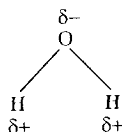
CO_2：在形成 CO_2 分子的化学键 C═O 键中，由于氧原子吸引电子的能力比碳原子强，共用电子对偏向氧原子一方，C═O 键是极性共价键，O 和 C 分别显示负电性和正电性。

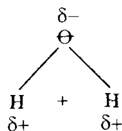


而 CO_2 分子的空间构型是直线型，所以分子正负电荷的重心都在 C 原子的中心而重合，CO_2 是非极性分子。

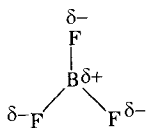


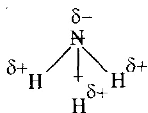
H_2O：在形成 H_2O 分子的化学键 O—H 键中，由于氧原子吸引电子的能力比氢原子强，共用电子对偏向氧原子一方，O—H 键是极性共价键，O 和 H 分别显示负电性和正电性，$^{\delta-}$O—H$^{\delta+}$。但是，H_2O 分子的空间构型不是直线型，而是角型结构，正负电荷的重心分别在两个 H 原子的连线和 O 原子的中心，因二者不能重合而使分子成为极性分子。

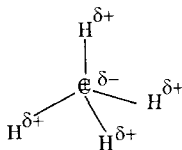




类似的还有 1:3 型的 BF_3 和 NH_3，1:4 型的 CH_4，其化学键和分子的极性分别表示如下：







由图分析得出结论为：BF_3 和 CH_4 是非极性分子，NH_3 是极性分子。在极性键构成的多原子分子中，同样是 1:2 型、1:3 型分子，为什么有的是极性分子而有的是非极性分子？对于 AB_n（$n>1$）型分子，n 个 B 原子来分享 A 原子的周围空间，A 和 B 之间的共用电子对因带有同性电荷而彼此相互排斥，所以 n 个 B 原子趋向于平均分享 A 原子的周围空间，分子呈现中心对称性，使分子成为非极性分子；但是如果 A 原子周围还存在着未成键的孤对价电子，孤对价电子同样带负电荷，对其他成键的共用电子对有排斥作用，使本应该对称的分子发生变形，变为非中心对称的极性分子。所以，对于 AB_n（$n>1$）型分子，中心原子 A 上如果没有未

成键的孤对价电子，分子即为非极性分子；如果A上存在未成键的孤对价电子，分子即为极性分子。本结论也可以叙述为：对于$AB_n(n>1)$型分子，如果中心原子A化合价的绝对值处于最大值(即所有价电子全部参入成键，不存在孤对电子)，则分子为非极性分子；而如果中心原子A化合价的绝对值处于非最大值(即所有价电子并未全部参入成键，存在孤对电子)，则分子为极性分子。如：H_2O、NH_3、PCl_3中的O、N、P原子均存在孤对电子而成为极性分子；CO_2、BF_3、CH_4中的C、B、C原子均不存在孤对电子而成为非极性分子。作为特例，XeF_2，XeF_4分子中，亦存在孤对电子，但是由于孤对电子对称伸展，分子仍然没有极性。

(3)对于更复杂的多原子分子，先通过原子达到稳定结构还缺少的电子数确定原子的成键连接情况，然后选连接在一起的三个原子为局部的研究对象，根据中间原子上是否有孤对电子来确定分子的局部结构，最后将分子的各个局部结构进行综合分析，推导出整体结构和分子的极性。如：CH≡CH，先通过原子达到稳定结构还缺少的电子数确定原子的成键连接情况为H—C≡C—H，选取前三个原子和后三个原子为研究对象，因中心原子C上无孤对电子，最终确定分子是直线型的，是非极性分子。再如：H_2O_2，先通过原子达到稳定结构还缺少的电子数确定原子的成键连接情况为H—O—O—H，选取前三个原子和后三个原子为研究对象，因中心原子O上存在孤对电子，两组研究对象分别构成角型结构，最终确定分子不是直线型而是一个空间构型，是极性分子。

(4)定量地判断分子的极性一般用偶极矩。电量为$\pm q$、距离为d的两个正负点电荷构成的一个电偶极子其偶极矩$\mu = q \cdot d$。偶极矩是一个向量，其方向规定从负电荷指向正电荷。通过实验测定，$\mu = 0$，分子是非极性的，μ越大，分子的极性越大。

分子间作用力的定义

一般将分子与分之间的相互作用称为分子间作用力，也叫范德华力。范德华力本质上也是一种电性作用。

分子间作用力的组成

分子间作用力由取向力、诱导力和色散力三部分组成。

(1)取向力：极性分子之间异性电极产生的静电引力称为取向力。取向力只存在于极性分子之间。

(2)诱导力：当极性分子和非极性分子充分接近时，极性分子使非极性分子产生诱导偶极，这种由于诱导偶极而产生的静电吸引力，称为诱导力。诱导力也存在于极性分子之间。

(3)色散力：任何一个分子，由于电子的不断运动和原子核的不断振动，常发

生电子云和原子核之间的瞬时相对位移，从而产生瞬间偶极。分子间靠瞬间偶极而产生的吸引力称为色散力。色散力存在于所有分子之间。

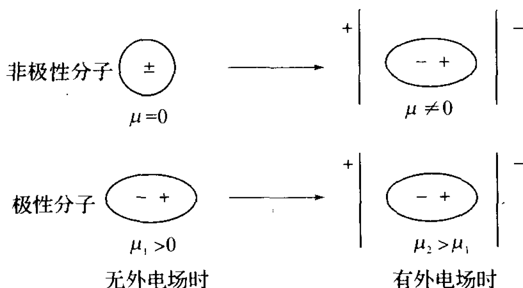


图 1-3-5　外电场对分子极性的影响示意图

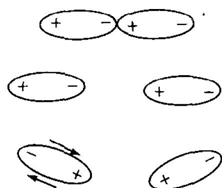


图 1-3-6　极性分子相互作用示意图



图 1-3-7　极性分子与非极性分子相互作用示意图

分子间作用力的特征

无方向性和饱和性。

四、氢键

定义

正电性较强的氢原子与电负性很大且半径较小（即负电性很强）的原子间存在的一种相互作用称为氢键。在结构式中氢键用“…”表示。

形成条件

①存在氢原子，且氢原子连在电负性很强的原子 X 上；

②另存在一个电负性很强、半径一般较小且有孤对电子的原子 Y；

③原子 Y 和氢原子有接近的可能。



X—H…Y

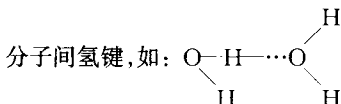
3 本质

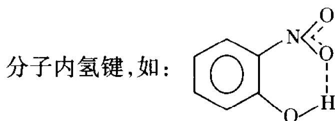
电性作用。氢键一般为几十 kJ·mol^{-1},比范德华力要强,但比化学键要弱的多,所以氢键不是化学键。氢键的强弱与 X、Y 两种原子的电负性有关,元素的电负性越大,形成的氢键也就越强。

4 特征

有方向性和饱和性。

5 类型

分子间氢键,如:

分子内氢键,如:

6 对物质性质的影响

(1)分子间形成氢键时,分子间产生较强的结合力,熔点、沸点升高;

(2)分子内形成氢键,使分子呈现环状闭合结构,分子间力减弱,一般会使化合物的熔点和沸点降低;

(3)溶质溶入溶剂时,若溶质和溶剂之间形成氢键,则溶解度增大;若溶质和溶质分子之间形成氢键,则溶解度一般要减小;若溶质在分子内形成氢键,则在极性溶剂中溶解度减小,在非极性溶剂中溶解度增大。

(4)氢键在人类和动植物的生理、生化过程中起着十分重要的作用。如蛋白质、DNA 中的氢键。

问题:a. H_2O、HF 的熔沸点为什么会比同族元素的氢化物的熔沸点高?

b. 如何从微观结构解释氢键具有方向性?分子间氢键和分子内氢键的方向性各有什么特点?试解释冰的密度比水的密度大的原因。

c. 如何从微观结构解释氢键具有饱和性?

d. 试从氢键对溶解度影响的角度分析:多数酸式盐的溶解度大于相应正盐的溶解度,而碳酸氢钠的溶解度却小于碳酸钠。

五、价键理论(电子配对法)要点

1 成键原子有自旋相反的未成对电子,当两原子距离接近到一定程度时,未成对电子配对成键,此时系统能量最低,符合能量最低原理。

② 每个原子的单电子数一定,形成共用电子对数一定,已经键合的电子不再形成化学键,所以每个原子以单键相连的原子数目是一定的,共价键具有饱和性。

③ 原子在形成共价键时,成键原子轨道重叠程度越大,电子在核间出现的机会越多,键合越稳定,能量越低,所以共价键总是沿着原子轨道最大重叠的方向形成,共价键具有方向性。

问题思考:a. 水分子中的氧原子上有两个未成对电子,并且两个电子所在轨道的伸展方向相互垂直,按照价键理论两个氧氢键的键角应该为 90°,但实际为 104.75°,为什么?

b. 碳原子只有两个单电子,按照价键理论一个碳原子只能与两个氢原子成两个键,且夹角为 90°,而实际上 CH_4 中有 4 个碳氢键,且夹角为 109.47°,为什么?

六、轨道杂化理论

① 内容

同一原子中能量相近的不同类型的几个原子轨道可以相互叠加,重新组成同等数目的能量完全等同的杂化原子轨道(这里的能量完全等同基于最简单的杂化轨道理论)。

② 基本要点

(1)激发:例如碳原子的基态电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$,为了使价电子充分参入成键,将 2s 的一个价电子激发到 $2p_z$ 轨道上,从而形成碳原子的激发态 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$。由基态到激发态需要吸收的能量是由形成共价键数目的增加放出的能量来补偿的(基态只能形成 2 个共价键,而激发态可以形成 4 个共价键)。

(2)杂化:处于激发态的几个能量相近的不同类型的原子轨道进一步组合成一组新的轨道,这种轨道重新组合的过程叫做杂化。杂化后形成的新轨道称为杂化轨道。

杂化的要求和规则:

a. 参入杂化的轨道必须是能量相近且不同类型;

b. 杂化前后原子轨道的数目不变;

c. 杂化轨道的形状是由参入杂化的原子轨道的形状根据原轨道中电子的个数线性组合而形成的,如果参入杂化的原子轨道(激发态)中电子个数相等,杂化后的轨道是完全等同的,平等地瓜分原子周围的空间,被称为等性杂化,如 CH_4,而如果参入杂化的原子轨道(激发态)中电子个数不相等,杂化后的轨道就不完全等同,瓜分原子周围的空间时也不平等,被称为不等性杂化,如 H_2O 和 NH_3;

d.原子轨道的杂化只有在形成物质的过程中才能发生，孤立的原子不可能发生。

在形成 CH_4时，碳原子的 $2s2p_x2p_y2p_z$四个轨道杂化形成四个完全等同的杂化轨道，因为是由 1 个 s 和 3 个 p 轨道杂化而成而称为 sp^3杂化，四个杂化轨道指向以碳原子为中心的四面体的四个顶点。

①成键：杂化轨道与其他原子的轨道按照最大重叠原理重叠而形成化学键。形成化学键的夹角与杂化轨道的伸展方向有关，而化学键的夹角又与形成物质的空间结构有关，所以杂化轨道理论成功地解释了共价型物质的空间结构。

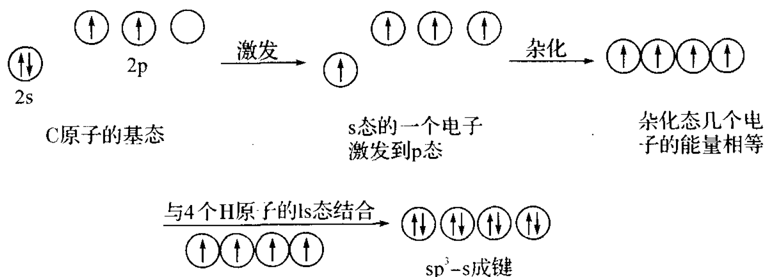


图 1-3-8 CH_4分子的形成过程

(3)杂化类型：由 sp^3杂化可以引出其他的杂化类型。由 1 个 s 轨道、n 个 p 轨道、m 个 d 轨道杂化而成的杂化轨道称为 sp^nd^m或 d^msp^n。其中既有等性杂化也有不等性杂化，下面列举几种等性杂化轨道。

杂化类型	sp	sp^2	sp^3	dsp^2	sp^3d	sp^3d^2
轨道数目	2	3	4	4	5	6
空间构型	直线型	平面三角型	四面体型	平面正方形	三角双锥型	八面体型
实例	CO_2	BF_3	CH_4	$Ni(H_2O)_4^{2+}$	PCl_5	SF_6
	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4			
	$HgCl_2$	$COCl_2$	$CHCl_3$			
	$Ag(NH_3)_2^+$	NO_3	SO_4^{2-}	$Ni(NG_3)_4^{2+}$		SiF_6^2
		CO_3^2	ClO_4^-			
			PO_4^{3-}			

问题思考：轨道的杂化类型能够解释分子的空间构型，那么，如何推测轨道的杂化类型呢？

七、价层电子互斥理论

1 内容

分子中中心原子周围的价电子对(包括成键的和未成键的)倾向于尽可能地远离,以达到互相排斥作用最小的目的。即可以理解为为了使彼此间的排斥力最小,价电子对尽可能地平均瓜分中心原子周围的空间。

2 运用价层电子互斥理论推测分子构型的一般步骤

(1)判断中心原子的价电子对数(D)

$$D=\frac{\text{中心原子价电子数}+\text{配体提供共用电子数}\pm\text{电荷}}{2}$$

注:a. 氧族元素做配体时,认为提供电子为0;做中心原子时,价电子数为6。

b. 出现小数时入上。

如:$D(CO_2)=2$,$D(BF_3)=3$,$D(CH_4)=4$,$D(PCl_5)=5$,$D(SF_6)=6$,

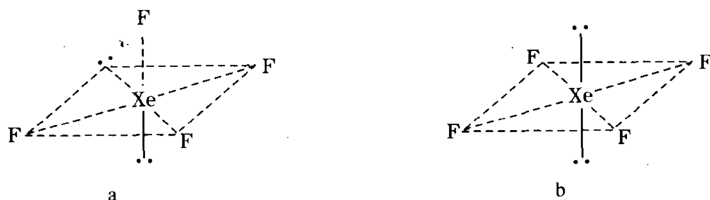
(2)判断价电子构型和杂化类型

价电子对数	价电子构型	杂化类型
2	:—M—:	sp
3	M	sp^2
4	M	sp^3
5	M	sp^3d
6	M	sp^3d^2

(3)判断分子构型

a. 如果价电子对全部成键,则价电子构型与分子构型是一致的。如:CO_2、BF_3、CH_4、PCl_5、SF_6、SO_3、SO_4^{2-}等。

b. 如果价电子对没有全部成键，存在孤对电子，则价电子构型与分子构型不一致。分析分子构型还要考虑配体的位置，其中一种情况配体的位置是唯一的，如：H_2O、NH_3、SO_2等，分子构型很容易判断；还有一种情况配体的位置可能存在多种形式但只有一种是最稳定的，分子真实的构型就是最稳定的形式。最稳定的形式中价电子对的斥力最小，价电子对之间的斥力还存在差异，孤对电子之间的斥力最大，成键电子对之间的斥力最小，孤对电子和成键电子对之间的斥力居中。判断最稳定的形式的原则是：价电子对在键角最小的情况下，斥力最小者为最稳定形式。如：XeF_4，$D=(8+4)\div2=6$，价电子构型为正八面体，分子构型有两种情况 a 和 b 如下：



最小键角(90°)	孤对电子间	孤对电子和成键电子对间	成键电子对间
a 式	1	6	5
b 式	0	8	4

经过判断 b 式最稳定。

(4)局限性：

①对于含有 d 电子的中心原子(如不是 d^0、d^5、d^{10}组态的过渡元素为中心原子的化合物)一般不能用该理论来判断分子构型。

②中心原子的体积较大，成键电子对之间的排斥力减小，键角会发生变化，如原子半径较大的碱土金属的卤化物，一般也不能用该理论来判断分子构型。

③有些阴离子的构型用该理论无法解释，例如：BiF_6^{3-}，BrF_6^-，它们的实际构型都是正八面体。

问题分析：判断 ClF_3的分子构型

八、分子轨道理论

基本要点

(1)在分子中的电子不再从属于某个原子，而是在整个分子内的分子轨道上运动。

(2)分子轨道是由构成分子的原子的原子轨道线性组合而成的。组合形成的

分子轨道数与组合前的原子轨道数相等，即两个原子轨道（如 ψ_a和 ψ_b）线性组合成两个分子轨道（记为 ψ 和 ψ^*）：

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b$$
$$\psi^* = c_1\psi_a - c_2\psi_b$$

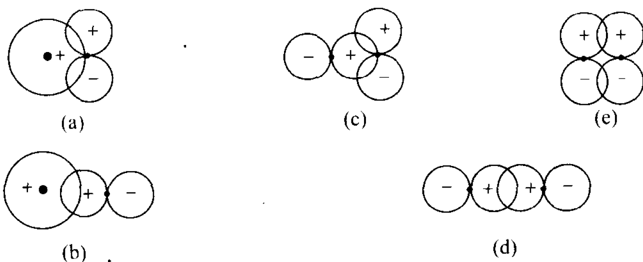
组合后的两个分子轨道，其中一个的能量高于原来的原子轨道，称为反键轨道（ψ^*），另一个的能量低于原来的原子轨道，称为成键轨道（ψ）。只要成键的电子数多于反键的电子数，分子就有存在的可能。并且二者的差别越大，一般分子越稳定。分子轨道理论常用键级来描述这种现象：

$$键级 = \frac{成键电子总数 - 反键电子总数}{2}$$

一般来说，在同一周期同一区内组成的双原子分子，键级越大，键的强度越大，分子越稳定。

(3)原子轨道组合成分子轨道时要遵循三条原则，这三条原则也是组成分子轨道的必要条件。

①对称性匹配原则：线性组合成分子轨道的原子轨道相对于键轴来说应该具有相同的对称性。即同号重叠（即＋ ＋重叠或－ －重叠）满足对称性匹配，异号重叠（即＋ －重叠）或部分异号重叠（即部分＋ ＋重叠或－ －重叠而另一部分＋ －重叠）不满足对称性匹配，只有满足对称性匹配的原子轨道才有可能线性组合成分子轨道，形成化学键。



对称性匹配原则（a、c 对称性不匹配，b、e、d 对称性匹配）

图 1-3-9

②能量近似原则：只有能量相近的原子轨道才能组成有效的分子轨道，而且能量越相近越好。如果两个原子轨道能量相差很大，则不能组成有效的分子轨道，只可能发生电子的迁移，而形成离子键。

③轨道最大重叠原则：在对称性匹配的条件下，原子轨道 ψ_a和 ψ_b的重叠程度越大，成键轨道相对于组成的原子轨道的能量降低得越显著，成键效应越强，形成

的化学键也越牢固。原子轨道以“头碰头”的形式重叠组合成的分子轨道用“σ”表示，原子轨道以“肩并肩”的形式重叠组合成的分子轨道用“π”表示。反键轨道分别用“σ^*”和“π^*”表示。

上述三个原则中，对称性是首要的，它决定原子轨道能否组成分子轨道，而能量相近和最大重叠则决定组合的效率问题。

几种原子轨道的线性组合方式

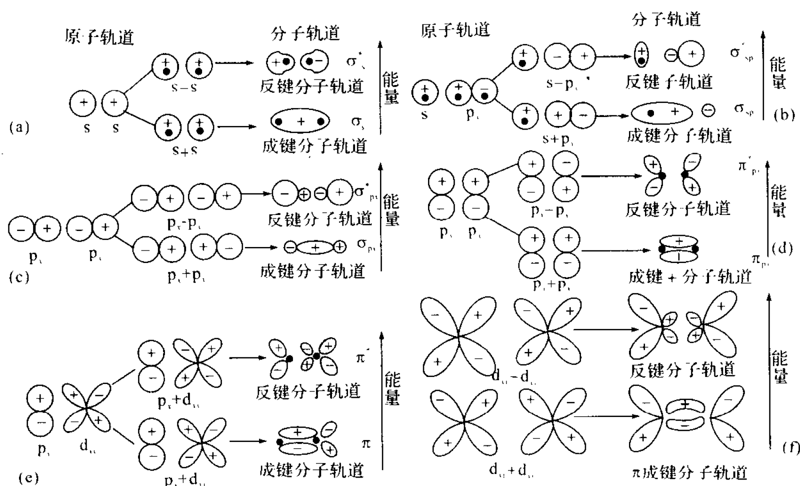


图 1-3-10　分子轨道形成举例

同核双原子分子分子轨道能级顺序

分子轨道的能量次序目前主要是从光谱实验数据来确定的。把分子中各分子轨道按能级高低排列可以得到分子轨道能级图。图？是同核双原子分子的轨道能级图。根据能量近似原则，当组成原子的 2s 和 2p 轨道能量差别较大时，2s 和 2p 轨道不能有效地组成分子轨道，形成分子时分子轨道能级顺序如图 1-3-11(b)所示，此时，$E(\pi_{2p}) > E(\sigma_{2p})$。如果组成原子的 2s 和 2p 轨道能量差别较小，原子相互靠近时，不但会发生 s－s 重叠、p－p 重叠，还会发生 s－p 重叠，以至改变了能级顺序，$E(\pi_{2p}) < E(\sigma_{2p})$，如图 1-3-11(a)所示。在元素周期表中第二周期元素形成的双原子分子中，O_2和 F_2中成键原子的 2s 和 2p 轨道能量差别较大，其分子轨道能级顺序如图 1-3-11(b)所示，即 $\sigma_{1s}\sigma_{1s}^*\sigma_{2s}\sigma_{2s}^*\sigma_{2Px}(\pi_{2py}\pi_{2pz})(\pi_{2py}^*\pi_{2pz}^*)\sigma_{2px}^*$。$B_2$、$C_2$和 N_2中成键原子的 2s 和 2p 轨道能量差别较小，其分子轨道能级顺序如图 1-3-11(a)所示，即 $\sigma_{1s}\sigma_{1s}^*\sigma_{2s}\sigma_{2s}^*(\pi_{2py}\pi_{2pz})\sigma_{2px}(\pi_{2py}^*\pi_{2pz}^*)\sigma_{2px}^*$。

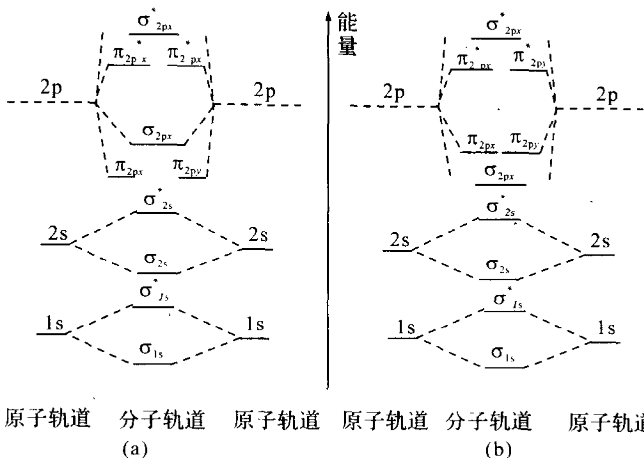
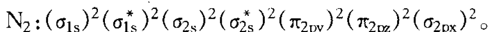
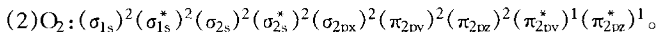


图 1-3-11 两种同核双原子分子的分子轨道能级顺序

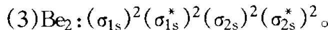
分子轨道中的电子排布


$N_2:(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2$。

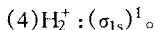
N_2的键级为$(10-4)/2=3$，在氮气分子中存在一个σ键和两个π键，键能大，分子稳定。


(2)$O_2:(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1$。

O_2的键级为$(10-6)/2=2$。在O_2的分子轨道中，$(\sigma_{1s})^2$和$(\sigma_{1s}^*)^2$、$(\sigma_{2s})^2$和$(\sigma_{2s}^*)^2$在成键和反键轨道上的电子数分别相等，对成键的贡献分别相互抵消；$(\sigma_{2Px})^2$形成一个σ键；$(\pi_{2py})^2(\pi_{2py}^*)^1$和$(\pi_{2pz})^2(\pi_{2pz}^*)^1$中各有3个电子，可认为形成两个三电子π键，每个三电子π键中有2个电子在成键轨道上，1个电子在反键轨道上，相当于半个键，两个三电子π键相当于一个正常的π键，所以，氧气分子仍相当于存在一个双键。


(3)$Be_2:(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$。

Be_2的键级为$(4-4)/2=0$，成键轨道和反键轨道上的电子数相等，对成键的贡献相互抵消，形成分子后总能量并没有降低，所以不能形成稳定分子。


(4)$H_2^+:(\sigma_{1s})^1$。

H_2^+的键级为$(1-0)/2=1/2$，H_2^+中的1个电子存在于成键轨道上，能量较原来单独存在的原子轨道的低，所以有存在的可能。

九、等电子体原理

1 内容

具有相同通式 AX_m和相同价电子总数的分子或离子往往具有相同的结构，这个原理称为“等电子体原理”。

2 应用

运用已知物质的结构和性质推测未知的等电子体的结构和性质。如：

(1)我们对 CNC^-、NO_2、N_3的结构比较陌生，但是它们的通式都是 AX_2型，价电子总数都是 16，所以都与我们熟悉的 CO_2是等电子体，具有相同的结构：直线型，中心原子取 sp 杂化，分子里有两套 π_3^4p－p 大 π 键。

(2)CO_3^{2-}、ClO_3^-、NO_3^-、SO_3^{2-}等分子或离子都具有相同的通式 AX_3和相同的价电子总数 24，是等电子体，具有相同的结构：平面三角形结构，中心原子取 sp^2杂化，分子里有两套 π_4^6大 π 键。

(3)SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、ClO_4^- 等离子都具有相同的通式 AX_4和相同的价电子总数 32，是等电子体，具有相同的结构：正四面体结构，中心原子取 sp^3杂化，中心原子的所有 p 轨道已经全部形成 σ 键，其 d 轨道与配位原子的 p 轨道形成 d－pπ 键，使中心原子和配位原子之间形成重键。

(4)等电子体原理也有一定的局限性，例如：CO_3^{2-} 与 SiO_3^{2-} 是等电子体，但是由于硅酸根容易相互缩合，实际结构相差很大。(也有资料介绍：凡是具有相同数目的原子同时含有相同数目的电子的分子或离子称为等电子体)

典型例题解析

例1 分析 $CH_2═CH_2$、CH≡CH、苯、$CH_2═CH－CH═CH_2$的成键情况。

解答 $CH_2═CH_2$中的碳原子均取 sp^2杂化，形成共面的 3 个 σ 键，还余下一个未参入杂化的 p 轨道(内有 1 个单电子)，其中心轴垂直于 sp^2杂化轨道平面(即 3 个 σ 键形成的平面)，当两个碳原子相互靠拢形成 σ 键时，未杂化的 p 轨道旋转到相互平行的取向形成 1 个 π 键。如图 1-3-12 所示。

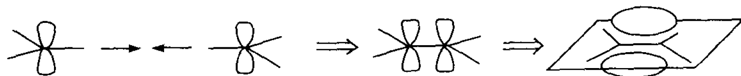


图 1-3-12 $CH_2═CH_2$成键情况

$CH\equiv CH$ 中的碳原子均取 sp 杂化,形成共直线的 2 个 σ 键,还余下 2 个未参入杂化的 p 轨道(内部各有 1 个单电子),其中心轴彼此相互垂直并且都垂直于 sp 杂化轨道形成的直线(即 2 个 σ 键形成的直线),当两个碳原子相互靠拢形成 σ 键时,两个碳原子各自的 2 个未杂化的 p 轨道旋转到分别相互平行的 2 个取向形成 2 个 π 键。如图 1-3-13 所示。

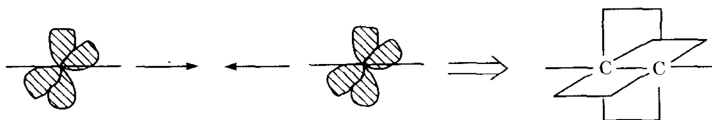


图 1-3-13　$CH\equiv CH$ 成键情况

苯中每个碳原子的均取 sp^2 杂化,形成共面的 3 个 σ 键,所有原子都处于同一个平面,每个碳原子还余下一个未参入杂化的 p 轨道(内有 1 个单电子),其中心轴垂直于 sp^2 杂化轨道平面(即分子平面),当碳原子相互靠拢以 σ 键形成正六边形时,6 个未杂化的 p 轨道旋转到相互平行的取向形成 1 个 6 原子 6 电子大 π 键,即 π_6^6 键。使得苯分子中的碳碳键既不是单键也不是双键,而是介于单、双键之间的一种特殊共价键。如图 1-3-14 所示。

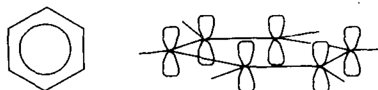


图 1-3-14　苯分子中的成键情况

$CH_2=CH-CH=CH_2$ 中的每个碳原子均取 sp^2 杂化,形成共面的 3 个 σ 键,所有原子都处于同一个平面,每个碳原子还余下一个未参入杂化的 p 轨道(内有 1 个单电子),其中心轴垂直于 sp^2 杂化轨道平面(即分子平面),当碳原子相互靠拢形成 σ 键时,4 个未杂化的 p 轨道旋转到相互平行的取向形成 1 个 4 原子 4 电子大 π 键,即 π_4^4 键。值得注意的是,因两端的碳原子和中间的碳原子所处的环境不是完全等同,大 π 键 4 电子在 4 个平行 p 轨道里的分布并不是完全均匀的。如图 1-3-15 所示。

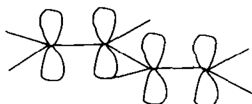


图 1-3-15　$CH_2=CH-CH=CH_2$ 成键情况

例2 A 和 B 两种物质互相溶解的关系如图 1-3-16 所示，横坐标表示体系的总组成，纵坐标为温度，由下至上，温度逐渐升高。T_1时 α 是 B 在 A 中的饱和溶液的组成，b 是 A 在 B 中的饱和溶液的组成（T_2时相应为 c、d）。T_3为临界温度，此时 A 和 B 完全互溶。图中曲线内为两相，曲线外为一相（不饱和溶液）。某些物质如 H_2O 和$(C_2H_5)_3N$ ，$C_3H_5(OH)_3$和间—$CH_3C_6H_4NH_2$有低的临界温度（见示意图 2）。请根据上述事实，回答下列问题：

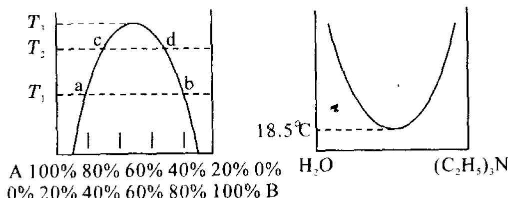


图 1　　　　图 2

图 1-3-16　A 和 B 两种物质互相溶解的关系图

（1）解释图 1 中 T_3存在的原因

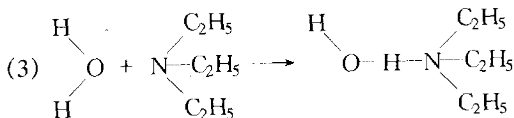
（2）说明图 2 所示的两对物质存在低的临界温度的原因

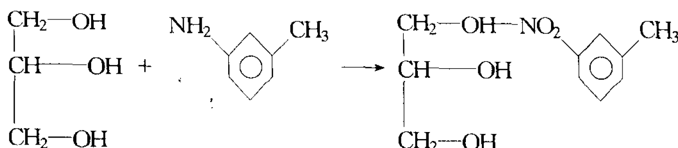
（3）描述图 2 所示的两对物质的互溶过程

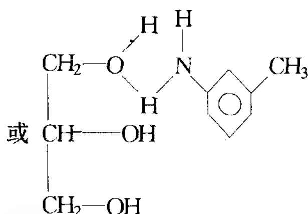
解答 此题考察学生对由图传递的信息理解加工的能力。首先要搞清坐标系中的横、纵轴表示的含义，其次是回顾液体互溶的条件—结构和性质相似，最后是温度对物质溶解度的影响。一般规律是随温度的升高溶解度增大，图 1 符合规律而图 2 不符合，产生这种反常现象的原因肯定还是结构问题。引导学生将思考问题的范围缩小到一点上。

（1）物质的溶解度通常随着温度的升高而增大，所以在一定的温度下，A 和 B 两种物质能达到完全互溶。

（2）某些物质如 H_2O 和$(C_2H_5)_3N$，$C_3H_5(OH)_3$和间 $CH_3C_6H_4NH_2$存在低的临界温度的原因是它们在较低温度时能形成分子间氢键，然而，随着温度的升高，分子间氢键破裂，所以溶解度反而减小。



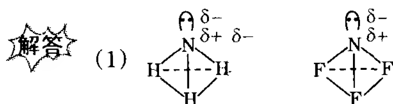




例3 (1)画出 NH_3 和 NF_3 分子的空间构型,并用 δ^+ 和 δ^- 表示出键的极性。

(2)比较这两个分子极性大小并说明原因。

解答 (1)



(2) NF_3 分子的极性比 NH_3 分子的极性小。键的极性有方向,在中心原子与孤对电子之间,键的极性从中心原子指向孤对电子,中心原子与配位原子之间,键的极性总是指向电负性灾的原子一端。在这两个分子中,都有一个 sp^3 杂化轨道为 N 原子的一对孤对电子所占据。对 NF_3 来说, N—F 键的极性较大,而且偶极矩指向 F 原子,而 N 原子中由于孤对电子产生的偶极矩是指向孤对电子,方向正好与 N—F 键产生的偶极矩相反,抵消了 N—F 键产生的偶极矩,所以 NF_3 分子的极性较小;对于 NH_3 来说, N—N 键产生的偶极矩指向 N 原子,与 N 原子中由孤对电子产生的偶极矩的方向相同,使 N—N 键的极性加强,所以 NH_3 分子的极性大。

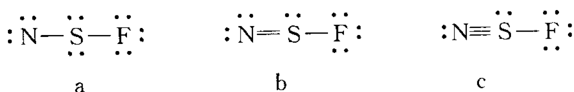
例4 NSF 是一种不稳定的化合物,它可以聚合成三聚分子 A,也可以加合一个 F^-,生成 B;还可以失去一个 F^-,变成 C。

(1)试写出 NSF 和产物 A、B、C 的路易斯结构式;

(2)预期 A、B、C 中哪一个 N—S 键最长?哪一个 N—S 键最短?为什么?

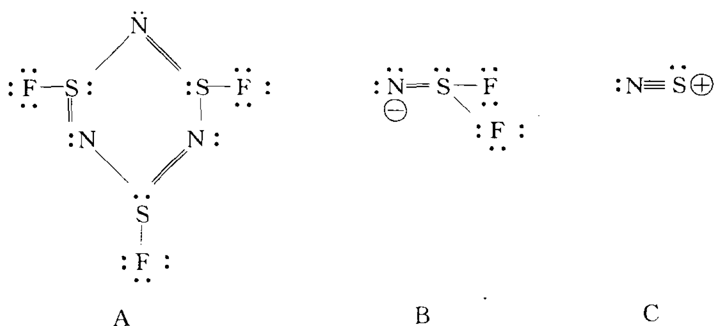
(3)假设有 NSF 的同分异构体存在[SNF],请按照(1)、(2)内容回答问题。

解答 (1)根据路易斯结构式的书写规则,NSF 的结构有以下三种可能:



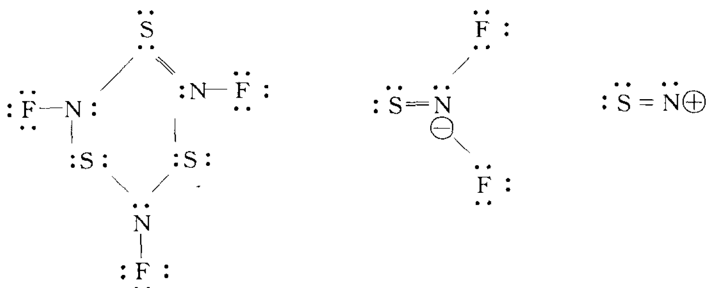
a b c

从原子轨道的角度和能够聚合的角度来说，a 式是不可能的；b 式的形式电何不为 0 而 c 式的形式电荷为 0，所以 NSF 的结构式应该是 c 式。由此推出 A、B、C 的路易斯结构式应该为：



(2)A、B、C 中 C 的 N—S 键因为是叁键而最短；A、B 的 N—S 键都是双键，但是 A 中存在离域大 π 键，所以 A 的 N—S 键最长。

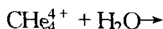
(3)SNF 的路易斯结构式应该为：$:\ddot{S}=\ddot{N}-\ddot{\underset{..}{F}}:$，A、B、C 的路易斯结构式应该为：



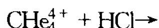
从结构上看，仍然是 C 的 N－S 键因为是叁键而最短，A 的 N－S 键最长。

例5 1962 年英国青年化学家巴特列第一次制得了 $XePtF_6$ 化合物，突破了“惰性元素”的禁区。此后人们相继合成了氙的系列化合物，以及原子序数较大的稀有气体氪、氡的化合物。对于原子序数较小的氦、氖尚未制得化合物。有人从理论上预言了它们的化合物是可以制得的。不久澳洲国立大学的拉多姆宣布了化学上一奇闻，氦能够与碳结合形成分子。像 CHe_x^{x+} 不仅存在而且能够用实验手段观察到，并借助计算机算出了 CHe_3^{3+}、CHe_4^{4+} 的键长分别为：0.1209nm，0.12113nm。如果 CHe_3^{3+}、CHe_4^{4+} 果真存在的话，请你写出它们的立体结构式，并

完成下列化学方程式：

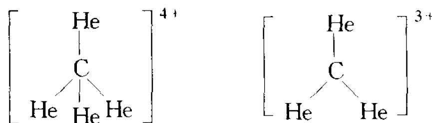


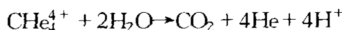
$CHe_4^{4+} + H_2O \rightarrow$



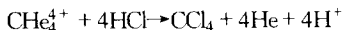
$CHe_4^{4+} + HCl \rightarrow$

解答 本题实际考查等电子体知识。由于 CHe_3^{3+}、CHe_4^{4+} 分别与 CH_3 和 CH_4 为等电子体，而 CH_3 一般为平面三角形，CH_4 为正四面体。由于 CHe_3^{3+}、CHe_4^{4+} 很难合成，因此这类粒子的内能一定很高，表现出很强的氧化性。容易生成内能很低的 He 等物质。





$CHe_4^{4+} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4He + 4H^+$



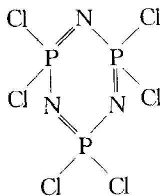
$CHe_4^{4+} + 4HCl \rightarrow CCl_4 + 4He + 4H^+$

例6 在有机溶剂里令 n mol 五氯化磷与 n mol 氯化铵定量的发生完全反应，释放出 4nmol 的氯化氢，同时得到一种白色的晶体 A。A 的熔点为 113℃，在减压下，50℃ 即可升华，在 1Pa 下测得的 A 的蒸气密度若换算成标准状况下则为 15.5g/L。

(1)通过计算给出 A 的分子式

(2)分子结构测定实验的结论表明，同种元素的原子在 A 分子所处的环境毫无区别，试画出 A 的分子结构简图(即用单键 - 和双键 = 等把分子里的原子连接起来的路易斯结构式)。

解答 根据题意：$n PCl_5 + n NH_4Cl = 4n HCl + A$，再根据元素守恒可得：A 中的原子个数比为 P:N:Cl = 1:1::2，所以最简式为 $PNCl_2$，相对分子质量为 116。有密度算出 A 的相对分子质量为 347.2，所以 A 的化学式为 $P_3N_3Cl_6$。又因为同种元素的原子在 A 分子所处的环境毫无区别，所以 A 的分子结构是高度对称的：



例7 PCl_5 是一种白色固体，加热到 160℃ 不经过液态阶段就变成蒸气，测得

180℃下的蒸气密度(折合成标准状况)为 9.3g/l,极性为零, P—Cl 键长为 204pm 和 211pm 两种。继续加热到 250℃时测得压力为计算值的两倍。PCl_5在加压下于 148℃液化,形成一种能导电的熔体,测得 P—Cl 键长为 198pm 和 206pm 两种。(P、Cl 相对原子质量为 31.0、35.5)回答如下问题:

(1)180℃下 PCl_5蒸气中存在什么分子?为什么?写出分子式,画出立体结构。

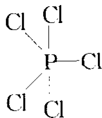
(2)250℃下 PCl_5蒸气中存在什么分子?为什么?写出分子式,画出立体结构。

(3)PCl_5熔体为什么能导电?用最简洁的方式做出解释。

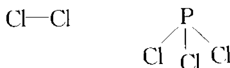
(4)PBr_5气态分子结构与 PCl_5相似,它的熔体也能导电,但经测定其中只存在一种 P—Br 键长。PBr_5熔体为什么能导电?用最简洁的方式做出解释。

解答 (1)$9.5\times22.4=208.3$g/mol

PCl_5相对分子质量 $31.0+35.5\times5=208.5$,蒸气组成为 PCl_5。分子中有 5 个 Cl 原子围绕着 P 原子排列,信息表明其中有两种不同键长的 P—Cl 键,可见不可能是平面的五角形的分子(它的磷氯键是一种),一定具有三维立体结构;三维立体结构还可能有两种:三角双锥或者四角锥体,后者的极性不等于零,所以 PCl_5 分子是三角双锥型分子。(结构式如下图所示)



(2)PCl_5分子在加热到 250℃时分解了,生成等物质的量的两种气态分子。这种分解反应从类型上说,我们是熟悉的,例如氧化铜分解生成氧化亚铜和氧气,二氧化锰分解生成四氧化三锰和氧气,三氧化硫分解生成二氧化硫和氧气等等。本题是将这种知识迁移到氯化物上来。从产物来分析,由 P、Cl 组成的物质除了 PCl_5,我们比较熟悉的就是 P、Cl_2、PCl_3,单质 P 显然不符合题意,所以,五氯化磷的分解产物只能是三氯化磷和氯气。其立体结构为:



PCl_5的熔融体能导电,在高温下必定能电离出阴阳离子。本题的信息是该熔体中有两种不同的 P—Cl 键长,这就排除了一种是 Cl 另一种是 PCl_4^+ 的可能,因为四配位的 PCl_4^+ 无论如何不会有两种不同的键长(不管它是正四面体型还是平面四边形),所以两种离子可能是 PCl_4^+ 和 PCl_6^-,两种离子都存在 P—Cl 并且键长不同。

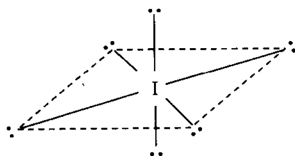
(2)PBr_5只有一种 P—Br 键长,其电离出的离子只能是 Br^- 和 PBr_4^+。主要是

空间位阻的原因使 PBr_5 不能形成 PBr_4^+。

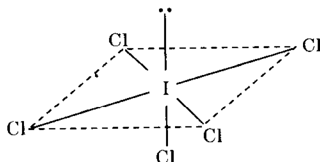
例8 用价层电子对互斥模型预测 ICl_5、ICl_3、SO_4^{2-} 的立体结构。

解答 ICl_5 中心原子价电子对数：$D=\frac{7+5+0}{2}=6$

中心原子价电子构型为八面体：

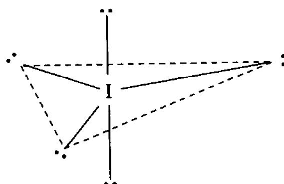


配体只有 5 个，只有一种分子结构——四方锥体。

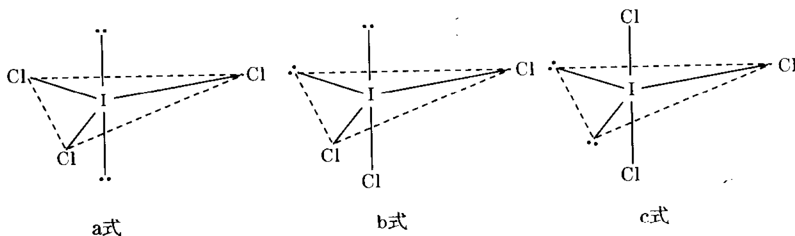


ICl_3 中心原子价电子对数：$D=\frac{7+3+0}{2}=5$

中心原子价电子构型为三角双锥：



配体只有 3 个，有三种可能的分子结构。

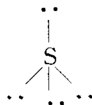


最小键角(90°)	孤对电子间	孤对电子和成键电子对间	成键电子对间
a式	0	6	0
b式	1	3	2
c式	0	4	2

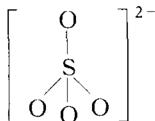
经过判断c式最稳定。推而广之,可以确定在三角双锥体的构型中孤对电子倾向于占据三角双锥体的三角面上的三个位置,也即"赤道位"。不倾向于占据轴线上的两个位置。

SO_4^{2-}中心原子价电子对数:$D=\frac{6+0+2}{2}=4$

中心原子价电子构型为正四面体:



配体恰好有4个,只有一种分子结构——正四面体。

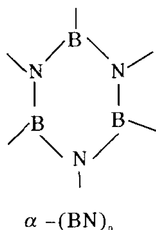


例9 $(BN)_n$是一种新的无机合成材料,它与某常见单质互为等电子体。工业上制造$(BN)_n$的方法之一是用硼砂和尿素在1073K～1273K时反应,得到$\alpha-(BN)_n$及其他元素的氧化物。$\alpha-(BN)_n$可做高温润滑剂,电器材料和耐热的涂层材料等。$\beta-(BN)_n$的硬度特别高,是做超高温耐热陶瓷材料、磨料、精密刃具的好材料。试问:

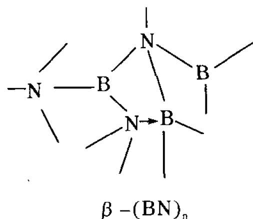
(1)它与什么单质互为等电子体?

(2)写出硼砂和尿素反应的方程式;

(3)根据等电子原理画出$\alpha-(BN)_n$和$\beta-(BN)_n$的构型。



$\alpha-(BN)_n$



$\beta-(BN)_n$

 与B和N两种元素构成的物质是等电子体的单质首先要考虑原子序数介于二者之间的C,而碳的单质有多种,根据α-$(BN)_n$和β-$(BN)_n$的物理性质的描述,可以初步推断是石墨和金刚石,α-$(BN)_n$和β-$(BN)_n$的总价电子数是$8n$,石墨和金刚石的总价电子数是$4n$,当$n\to\infty$是相同的。所以,题中所说的α-$(BN)_n$和β-$(BN)_n$的等电子体单质就是石墨和金刚石,其结构分别如右图所示:

根据元素守恒,硼砂($Na_2B_4O_7$)和尿素$[CO(NH_2)_2]$在高温下除生成α-$(BN)_n$外的稳定氧化物为Na_2O、CO_2、H_2O。所以反应的方程式为:

$$nNa_2B_4O_7 + 2nCO(NH_2)_2 = 4(BN)_n + nNa_2O + 2nCO_2 + 4nH_2O。$$



知识迁移和能力形成



1. 下列分子和离子中哪一种不是平面型分子 ( )

   A. ClF_3　　B. ICl_4　　C. BF_3　　D. SeO_3^{2-}

2. 预言下列分子或离子的几何构型及原子间的键合情况:SO_3^{2-}、ICl_2^-、ICl_4^-、I_3^+、I_3^-。

3. 试用价层电子对互斥理论,判断下列分子或离子的空间构型:

   SO_4^{2-}、NH_4^+、SF_2、SF_4、XeF_4、NO_2、NO_2^-、$BeCl_2$、$SnBr_2$、XeF_2、PCl_4^+、AsF_5、AlF_6^{3-}、SbF_5^{2-}。

4. 已知下列分子的几何构型:$SiCl_4$(四面体),PCl_5(三角双锥),$COCl_2$(平面三角形),$SOCl_2$(三角锥),$HgCl_2$(直线型),SCl_2(V形),SF_6(八面体)。试用杂化轨道理论说明分子中的中心原子杂化轨道类型和成健情况。

5. 解释下列的实验事实:

   (1)HNO_3的稳定性比NO_3^-离子差

   (2)卤化硼的酸性是$BF_3 \ll BCl_3 < BBr_3$

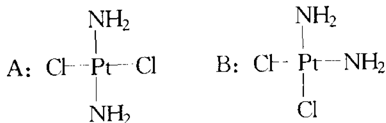
   (3)在100℃、0.1气压下,测得乙酸蒸气的分子量为80

   (4)$SiCl_4$遇潮湿空气冒“烟”,而CCl_4却很稳定

   (5)取等摩尔乙醇与水,丙酮与氯仿分别混合,发现后者升温比前者高

   (6)O_3在水中的溶解度比O_2大

6. $PtCl_2(NH_2)_2$为平面正方结构,它可以形成两种固体,一种为淡黄色,在水中溶解度较小;另一种为黄绿色,在水中溶解度较大。



(1)其中淡黄色固体对应的结构为________。

(2)黄绿色固体在水中溶解度大的原因是____________。

7. 氯化亚砜($SOCl_2$)是一种很重要的化学试剂,可以作为氯化剂和脱水剂。

(1)氯化亚砜分子的几何构型是______;中心原子采取__________杂化方式,是__________(填:"等性""不等性")杂化。

(2)写出亚硫酸钙和五氯化磷共热,制备氯化亚砜反应的化学方程式______________。

(3)氯化亚砜在有机化学中用做氯化剂,写出乙醇和氯化亚砜反应的化学方程式____________。

(4)氯化亚砜可以除去水含氯化物($MCl_n \cdot xH_2O$)中的结晶水,用化学反应方程式表示这一反应__________。

(5)比较(3)、(4)两个反应的共同之处是__________;这两种方法的优点是___________;反应完成后,除去剩余氯化亚砜的方法是___________。

(6)试用简要的文字和化学方程式给出解释:为什么在液体 SO_2 中,可用 Cs_2SO_3 滴定 $SOCl_2$?

8. 2000 年报道,在 −55℃ 令 XeF_4(A)和 $C_6F_5BF_2$(B)化合,得一离子化合物(C),测得 Xe 的质量分数为 31%,阴离子为四氟硼酸根离子,阳离子结构中有 B 的苯环。C 是首例有机氙(Ⅳ)化合物,−20℃ 以下稳定。C 为强氟化剂和强氧化剂,如与碘反应得到五氟化碘,放出氙,同时得到 B。

(1)写出 C 的化学式,正负离子应分开写________________。

(2)根据什么结构特征把 C 归为有机氙化物?________________

(3)写出 C 的合成反应方程式________________

(4)写出 C 和碘的反应________________

(5)画出五氟化碘的立体结构________________

9. 用 VESPR 解释为什么 NH_3 的键角是 107°,NF_3 的键角是 102.5°,而 PH_3 的是 96.6°,PF_3 的是 93.6°,

10. 先阅读以下一段叙述,然后回答问题

四氮化四硫(S_4N_4)是氮化硫类化合物中的一种。它可由二氯化硫和氨合成,为橙色晶体,撞击或加热时易爆炸。S_4N_4 分子中的所有原子一起组成一个笼状结构,四个氮原子组成平面四方形,四个硫原子组成一个四面体,而氮原子四方平面正好平分硫原子的四面体,两个硫原子在平面上方,另外两个硫原子在平面的下方。分子中有 12 个 π 电子,这 12 个 π 电子是完全非定域的,所有 S−N 键键长均为 ~162pm,键级为 1.65

(1)S_4N_4 中 S 和 N 的氧化数各为多少?

(2)写出由二氯化二硫与氨形成 S_4N_4 的反应式

(3)为什么不能由 N_2和 S 合成 S_4N_4?

(4)请画出 S_4N_4的结构图。

(5)N 和 S 原子是如何提供 12 个 π 电子的

(6)S_4N_4为什么是有色物?

(7)所有 N—S—N 和所有 S—N—S 键角是否相等?

第四章 晶体结构

竞赛要求

1. 晶胞,原子坐标
2. 晶胞中原子数或分子数的计算及与化学式的关系
3. 分子晶体、原子晶体、离子晶体、金属晶体
4. 原子堆积与晶胞的关系

5*. 点阵的基本概念

6*. 布拉维系与十四种空间点阵的形式

7*. 堆积与堆积——填隙模型

知识精讲和能力培养

一、晶体

(1)定义:质点在空间有规律地重复排列而形成的具有一定几何外形的固体,称为晶体。除晶体外,还有一种没有一定的几何外形,质点排列无规律性的固体,称为无定形物质。

(2)宏观特征:

①有规则的几何外形 ②有固定的熔点 ③各向异性 ④有对称性

二、晶体与点阵

晶体是由空间点阵构成的。以 NaCl 为例,它的结构如图 1-4-1 所示。在立方体的棱上,Na^+ 和 Cl^- 交替排列,在棱上,两个 Na^+ 中心的距离总是不变的(Cl^- 也是如此),在整个晶体中,Na^+ 周围的几何环境和物质环境都是相同的(Cl^- 也是如此),我们将晶体中几何环境和物质环境都是相同的点称为一类等同点(晶体中实际的原子、离子或分子等质点可以抽象为几何中的点),在 NaCl 晶体中,Na^+ 和 Cl^- 分别是一类等同点。将连接晶体中任何两点所组成的向量沿着同一方向无限地移动相同的距离所得到的点的无限组合就叫做点阵。一维点阵是直线点阵,二维点阵是平面点阵(每个格子是平行四边形),三维点阵是空间点阵(每个格子是

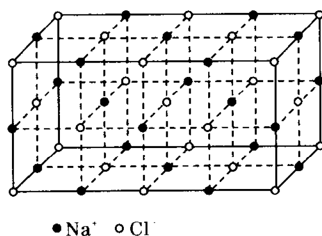


图 1-4-1NaCl 晶体结构示意图

平行六面体)，如图 1-4-2 所示。

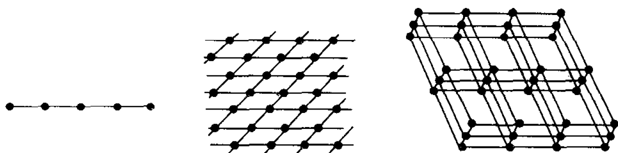
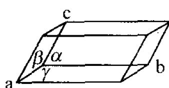


图 1-4-2 直线点阵(左)、平面点阵(中)、空间点阵(右)示意图

三、晶胞

1 定义

晶体中能够彼此无间隙地相互并置且等同的最小平行六面体是构成晶体的基本结构单元，这种基本结构单元称为晶胞。晶体中的晶胞也可以视为某点阵中的阵点。



晶胞参数示意图

图 1-4-3

2 参数

作为晶体晶胞的平行六面体的三个边长(分别用 a、b、c 表示)及其夹角 α(a 与 b)、β(b 与 c)、γ(a 与 c)总称为晶胞参数。a、b、c 表示的方向也称为晶轴。晶胞参数可以说明晶胞的大小和形状。

3 原子坐标

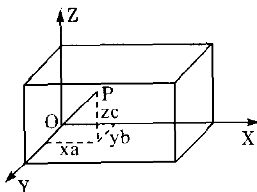


图 1-4-4 晶胞中原子坐标

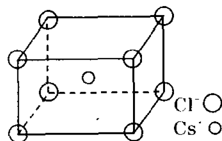


图 1-4-5CsCl 晶胞

选取晶胞的一个顶点为坐标原点，根据 $\underline{a}$、$\underline{b}$、$\underline{c}$ 三个向量的方向选取坐标轴 X、Y、Z，如图 1-4-4 所示。晶胞内任意一点 P 的坐标可以记为 xa、yb、zc，x、y、$z \leqslant 1$，定义 x、y、z 为原子 P 的分数坐标。

在 CsCl 晶胞中，Cs^+ 和 Cl^- 的分数坐标分别为 Cs^+ (1/2,1/2,1/2)Cl^- (0,0,0)。

4 十四种晶胞

(是根据点阵的对称性和结构的对称性划分的)

序号	晶胞名称	晶胞特征	阵点的位置	晶胞阵点数
1	简单立方晶胞	$a=b=c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点	1
2	体心立方晶胞	$a=b=c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、体心	2
3	面心立方晶胞	$a=b=c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、面心	4
4	简单四方晶胞	$a=b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点	1
5	体心四方晶胞	$a=b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、体心	2
6	简单正交晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点	1
7	体心正交晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、体心	2
8	面心正交晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、面心	4
9	底心正交晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	顶点、底面面心	2
10	简单单斜晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\gamma=90^\circ,\beta\neq 90^\circ$	顶点	1
11	底心单斜晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha=\gamma=90^\circ,\beta\neq 90^\circ$	顶点、底面面心	2
12	三斜晶胞	$a\neq b\neq c,\alpha\neq\beta\neq\gamma$	顶点	1
13	棱方晶胞	$a=b=c,\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	顶点	1
14	六方晶胞	$a=b\neq c,\alpha=\beta=90^\circ,\gamma=120^\circ$	顶点	1

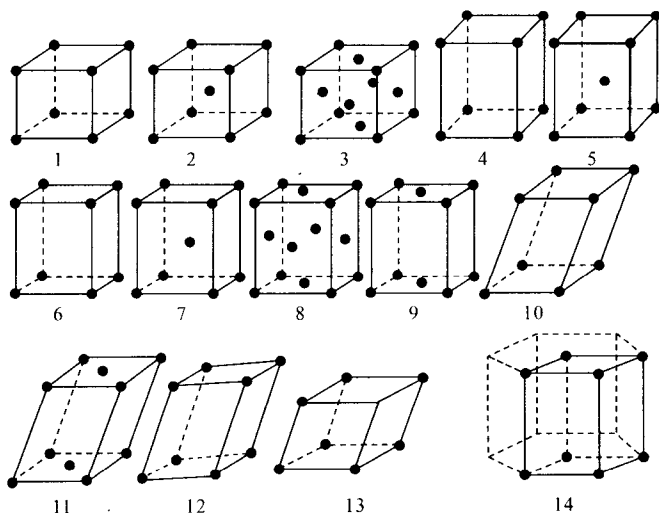


图 1-4-6　十四种晶胞

5 素晶胞和复晶胞

只有一个阵点的晶胞称为简单晶胞或素晶胞；含有多个阵点的晶胞称为带心晶胞或复晶胞。素晶胞和复晶胞在一定情况下可以相互转化(所谓晶胞转化是点阵的相对位置不动而重新划分晶胞)，如可以将棱方晶胞(素晶胞)转化为带心的六方晶胞(复晶胞)。如图 1-4-7 所示。

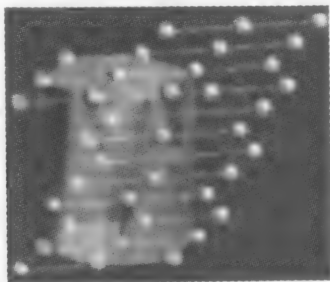


图 1-4-7 素晶胞和复晶胞的转化

6 晶胞中阵点的个数计算

晶体中的每个晶胞的上、下、左、右、前、后共有六个晶胞与之共面，所以，晶胞对每个顶点、棱点、面点的占有率分别为 1/8、1/4、1/2，据此很容易算出每个晶胞中阵点的个数。再根据各种阵点的个数比确定物质的化学式。

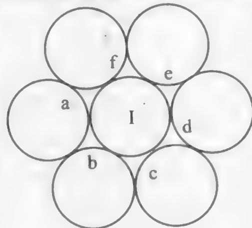
四、金属晶体

1 定义

金属原子或金属阳离子和自由电子之间靠金属键结合而成的晶体叫做金属晶体。

2 结构

金属晶体可看作是公用化的电子和金属阳离子间的金属键而联系在一起的整体，金属键没有方向性和饱和性，金属晶体的结构倾向于金属原子的密堆积。金属原子可以看成是半径相等的圆球，要达到最紧密堆积的目的，同一层上每个球的周围都与 6 个球相切(如图 1-4-8 所示)，即配位数是 6。每个球周围有 6 个空隙，第二层堆上去的最紧密方式只能是堆在第一层相间的一组空隙上，即 a、c、e 或者是 b、d、f，另一组空隙空着，这两种排列是一样的。第三层球放在第二层的空隙上就有两种情况了。其一是第三层和第一层的投影完全重合，



一层圆球的密堆积

图 1-4-8

如果第一层记为 A,第二层记为 B,则第三层为 A,第四层为 B,如此重复下去,即形成"ABAB…"的结构。这种堆积方式的空间利用率是 74.05%,配位数是 12,属于六方格子,称为六方密堆积(如图 1-4-9 所示)。其二是第三层和第二层分别对应利用了第一层的 a、c、e 空隙和 b、d、f 空隙,两层对应的空隙正好错开,这样就形成了"ABCABC…"结构。这种堆积方式的空间利用率也是 74.05%,配位数是 12,属于立方格子,称为立方密堆积(如图 1-4-10 所示)。可以取出一个面心立方晶胞,与面心立方晶胞体对角线相垂直的层就是 ABC 密堆积层。

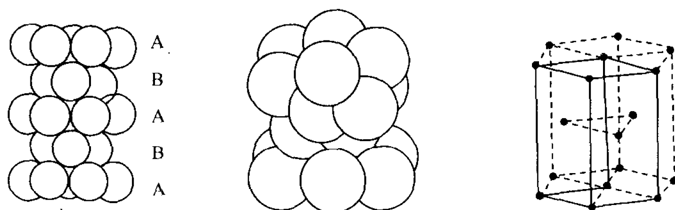


图 1-4-9　六方密堆积及其一个晶胞

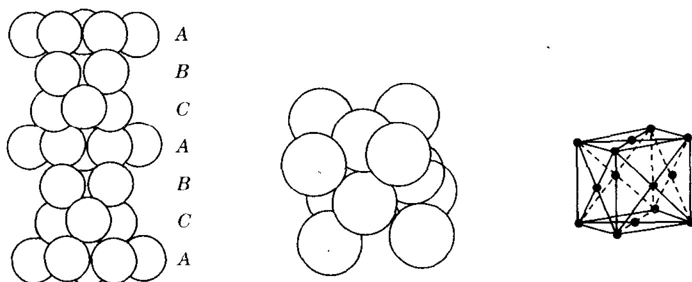
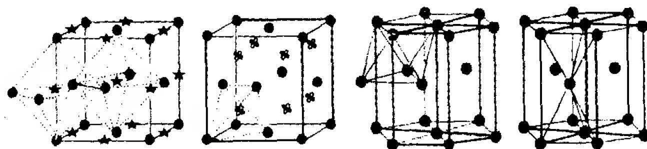


图 1-4-10　四方密堆积及其一个晶胞

在上述两种金属最密堆积模型中,空间利用率均达到最大值 74.05%,配位数都是 12,在这两种堆积的晶胞中,都存在两类空隙—八面体空隙和四面体空隙(如图 1-4-11 所示)。



体心立方最密堆积和六方最密堆积中的八面体空隙和四面体空隙

图 1-4-11

金属还有一种比较紧密的堆积方式，第一层(A层)是相互靠近但不接触的等径球，第二层(B层)放在4个球所形成的空隙上，并与4个球彼此接触，第三层与第一层位置相同(如图1-4-12所示)，这种堆积方式属于立方体心格子，位于顶点的8个球彼此不接触，但都与体心的球相切，空间利用率是68.02%，因此不是最紧密堆积层结构。

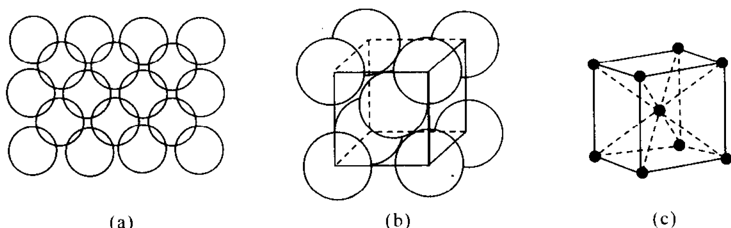


图1-4-12　体心立方堆积及其一个晶胞

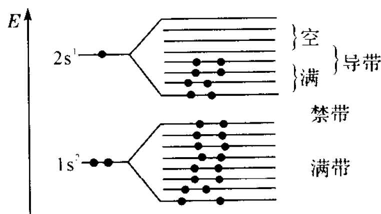
属于六方紧密堆积的金属有Mg、Hg、Ti、Co、Cd、La、Y、Zr等。

属于面心立方紧密堆积的金属有Cu、Al、Ca、Pb、Ag、Au、Ni、Sr等。

属于体心立方密堆积的金属有Li、Na、K、Ru、Cs、Fe、Cr、Mo、W等。

晶体理论—电子气模型和能带模型

电子气模型是设想金属原子(或正离子)浸泡在自由电子的"气体"之中，它能很好的说明金属的物理通性。金属中的自由电子可以吸收可见光，然后又把各种波长的光大部分再发射出来，因而金属一般呈现银白色光泽。在外加电场的影响下，自由电子沿着外加电场定向流动而形成电流，使得金属具有导电性。



n个Li原子轨道组成的金属中的能带

图1-4-13

当金属的某一部分受热，原子和离子的运动加剧时，通过自由电子的运动把热能传递给邻近的原子和离子，使热运动扩展，很快使金属整体温度均一化，故金属具有良好的导热性。金属的结构允许在外力作用下使一层原子在相邻的一层原子上滑动而不破坏金属键，这是金属有良好的机械加工性能(延展性)的原因。

能带模型类似分子轨道理论，但参与组合的原子轨道是$n(\to\infty)$个，它的成键轨道是$n/2$个能量极其接近的分子轨道，称为价带，按照洪特规则，可以容纳n个电子，它的反键轨道也是能量彼此接近的$n/2$个分子轨道，称为导带，导带和

价带之间的能隙叫做禁带。当禁带宽度小于或者甚至于没有(导带与价带重叠一部分),电子可从价带进入导带,引起金属的强导电性。

五、离子晶体

1 定义

阴阳离子间通过离子键结合而成的晶体叫做离子晶体。

2 结构

在离子晶体中,阴阳离子靠离子键结合在一起,因离子键没有饱和性和方向性,所以每个离子周围会尽可能多地吸引带异性电荷的离子,但是离子半径的相对大小会影响离子周围吸引异性离子的多少,离子所带电荷的多少也决定了离子周围的配位数。所以,离子键没有饱和性和方向性只是相对的,是有条件限制的。那么半径的相对大小和离子所带电荷的多少是如何影响其配位数的呢?在离子晶体中,决定离子配位时的配位数必须满足两个要求:其一是电中性和能量最低原则,其二是几何条件的要求(即空间是否允许)。电中性原则比较容易理解,阴阳离子所带的电荷不同时,其配位数之比等于所带电荷之比。当阴阳离子所带的电荷相同时(即 AB 型),离子的半径比决定着配位数和晶体构型。在配位数为 6 的八面体配位中,离子间的接触情况有三种(如图 1-4-14 所示)。

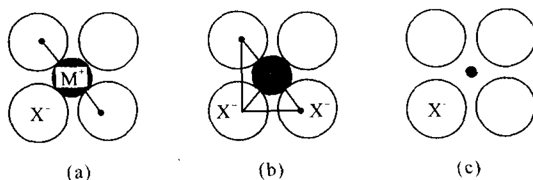
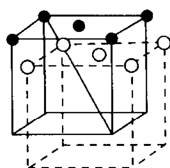
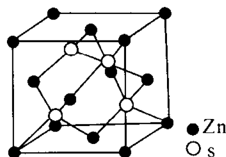


图 1-4-14　八面体配位中正、负离子的接触情况

由图 1-4-14(b)不难求出正负离子的半径比值为:$r_+/r_-=0.414$。当$r_+/r_-<0.414$[图 1-4-14(c)],正负离子不接触,而负离子间相互接触,排斥力大而吸引力小,晶体不稳定,负离子有可能脱离,使配位数减少到 4。当 $r_+/r_->0.414$[图1-4-14 (a)],正负离子接触,而负离子间相互不接触,吸引力大而排斥力小,晶体稳定。随着 r_+/r_-的增大,配位数有增大的倾向,当 r_+/r_-增大到一定程度(即 $r_+/r_-\geqslant0.732$)时,可能使配位数增加到 8。配位数为 4、6、8 的典型代表分别是 ZnS、NaCl、CsCl,代表了三种离子晶体的晶体构型,分别称为 ZnS 型、NaCl 型、CsCl 型。

ZnS 型:正离子形成面心立方点阵,负离子形成面心立方点阵,一个面心立方格子的结点位于另一个面心立方格子体对角线的 1/4 处,每个离子处于四个异性离子构成的四面体内部,如图 1-4-15 所示。其晶胞属于面心立方。

(a)

(b)

图 1-4-15　(a 为立方 ZnS 型结构,b 为六方 ZnS 型结构)

NaCl 型:正离子形成面心立方点阵,负离子形成面心立方点阵,一个面心立方格子的结点位于另一个面心立方格子棱的中点处,每个离子处于六个异性离子构成的八面体内部,如图所示。其晶胞属于面心立方。

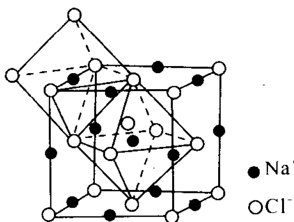
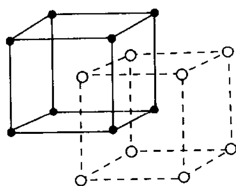


图 1-4-16　NaCl 型结构

CsCl 型:正离子形成简单立方点阵,负离子形成简单立方点阵,一个简单立方格子的结点位于另一个简单立方格子的体心,每个离子处于八个异性离子构成的立方体内部,如图所示。其晶胞属于简单立方。


(a)

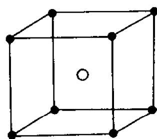

(b)

图 1-4-17　CsCl 型结构

AB 型化合物的离子半径比和配位数及离子构型的关系

r_+/r_-	配位数	晶体构型	实例
0.225～0.414	4	ZnS 型	ZnS ZnO BeS CuCl CuBr 等
0.414～0.732	6	NaCl 型	NaCl KCl NaBr LiF CaO MgO CaS BaS 等
0.732～1	8	CsCl 型	CsCl CsBr CsI TlCl NH_4Cl TlCN 等

值得注意的是,并不是所有的粒子型晶体构型都严格遵循离子半径比定则(如 RbCl 的 $r_+/r_-=0.82$,实际属于 NaCl 型晶体);当 r_+/r_- 接近极限值时,可能同时具有两种晶体构型;外界条件发生变化时,离子晶体的晶体构型也可能发

生变化；离子极化程度也会影响晶体的构型（如 AgI 的 $r_+/r_-=0.583$，实际属于 ZnS 型晶体）。因此，离子半径比定则只是从理论上推测离子晶体的晶体构型，实际构型应该由实验来确定。

3 物理性质

离子晶体的部分物理性质（如熔沸点、硬度、密度、溶解度、导电性等）都可以用晶格能或晶体的具体结构来判断。

六、原子晶体

1 定义

相邻原子间通过共价键结合而成的具有空间立体网状结构的晶体叫做原子晶体。

2 结构

由于共价键具有方向性和饱和性，原子晶体的配位数一般比离子晶体的配位数小。但由于原子间的共价键极强，所以形成的晶体结构非常稳定。如图 1-4-18 所示是金刚石晶胞和金刚石的晶体结构。在金刚石晶胞中，顶点和面心上各有一个碳原子，四条体对角线其中一侧的 1/4 处有一个碳原子，一个晶胞中绝对占有 8 个碳原子。



图 1-4-18　金刚石晶胞（左）和金刚石的晶体结构（右）

3 物理性质

由原子晶体的结构可知，原子晶体的熔沸点、硬度、密度等都会较大（共价键强并且原子的配位数小）；无论是极性溶剂还是非极性溶剂溶解度都非常小（共价键）；延展性差（共价键具有方向性），一般不导电（一般不存在自由移动的带电微粒）。

七、分子晶体

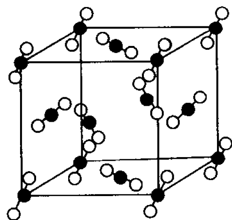
1 定义

分子之间靠分子间的力（包括分子间力和氢键）结合而成的晶体叫做分子

晶体。

3 结构

分子间的力有两种不同的形式:分子间力即范德华力是没有方向性和饱和性性的,氢键是有方向性和饱和性的。所以,如果没有氢键存在,分子晶体中分子的配位数是较高的,如在干冰晶体中,与每一个二氧化碳分子距离最近且相等的二氧化碳分子有 12 个;如果有氢键存在,氢键的方向性和饱和性会使分子晶体中分子的配数减少,晶体的空间利用率减小,晶体密度减小,如在冰晶体中,每个水分子处于其他四个水分子构成的四面体内部。氢键要比分子间力强一个数量级,存在氢键和不存在氢键相比,分子晶体的熔沸点会有较大的提高。经计算,冰中如果没有氢键而只有范德华力,熔点应该比实际低 100℃。



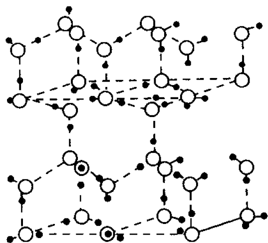


图 1-4-19　干冰(左)和冰的结构(右)

3 物理性质

无论是氢键还是范德华力,都要比化学键弱的多,所以分子晶体的熔沸点、硬度、密度都比较小,溶解度与分子的极性、氢键的存在位置等因素有关。

八、混合晶体

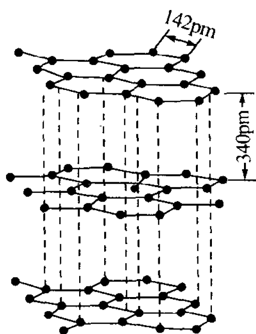
1 定义

基本构成微粒之间具有不止一种类型化学作用力(分子间作用力和氢键属于同一类型的化学作用力)的晶体叫做混合型晶体。

2 举例

(1)石墨晶体:石墨晶体是层状结构,同一层内,碳原子之间靠共价键结合成无限多个共边的六边形结构,键能很大,决定了其熔沸点较高,这一点类似于原子晶体的性质;同一层内所有碳原子形成的共价键是由两部分构成的:σ 键和 π 键,这个 π 键是同一层内所有碳原子各提供一个电子和一个轨道形成的离域大 π 键,即形成离域大 π 键的这些电子属于整层碳原子所共有,在层内做着自由运动,在

外加电场的作用下可以定向移动，这一点类似于金属晶体；层与层之间靠分子间作用力结合，由于作用力弱而使层与层可以相互滑动并脱落，这一点又类似于分子晶体。



石墨的层状结构

图 1-4-20

(2)天然硅酸盐晶体：这些硅酸盐具有无限伸展的阴离子，阴离子内部靠共价键相互连接，巨型阴离子和阳离子间靠离子键结合。所以这类晶体的性质兼有原子晶体和离子晶体的性质。

(3)含大量结晶水的晶体：芒硝($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)的熔点只有 32.8℃，如果是纯粹的离子晶体，这一现象就不好解释。有资料介绍芒硝的结构为：晶体里的水分子用氢键相互连接形成一种类冰结构，钠离子和硫酸根离子则填在这种氢键网络的空隙中，加热使氢键破坏，结晶水自由运动，变成液态水。

典型例题解析


例1 点阵结构是对理想晶体而言的，而实际晶体一般都存在着偏离理想点阵结构的情况，称为晶体的缺陷。产生晶体缺陷的原因很多，如掺杂原子、原子错位、空位、产生变化原子等。晶体的缺陷对晶体的生长、晶体的力学性能、电学性能、磁学性能和光学性能等均有重要的影响，如许多过渡金属氧化物中金属的价态可以变化并形成非整比化合物，从而使晶体具有特异颜色等光学性质，甚至具有半导体性或超导性。因此，晶体缺陷是固体科学和材料科学领域重要研究内容。

将一定量的纯粹的 NiO 晶体在氧气中加热，部分 Ni^{2+} 被氧化成 Ni^{3+}，得到氧化物 Ni_xO，测得该氧化物密度为 $6.47g \cdot cm^{-1}$。已知 Ni 的相对原子质量为 58.70，纯粹的 NiO 晶体具有 NaCl 型结构，Ni—O 核间距为 207.85pm，O^{2-} 的离子半径为 140.00pm。

(1)画出纯粹的 NiO 晶体的立方晶胞。

(2)计算 Ni_xO 的晶胞参数

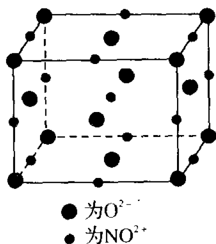
(3)计算 x 值，并写出该氧化物的化学式(要求标明 Ni 元素的价态)

(4)在 Ni_xO 晶体中，O^{2-} 采取何种堆积方式？Ni 在此堆积中占据哪种空隙？占据的百分比是多少？

(5)在 Ni_xO 晶体中，Ni－Ni 间的最短距离是多少？

(6)将 Ni_xO 晶体中与 NiO 晶体比较，Ni 和 O^{2-} 的配位数有何变化（指平均情况）？

解答 (1)根据 NaCl 的晶胞画出纯粹的 NiO 晶体的立方晶胞：



(2)因为是立方晶胞，所以 $\alpha=\beta=\gamma=90°$，$a=b=c=2\times207.85\text{pm}=415.7\text{pm}$

(3)由密度 $\rho=\dfrac{m}{V}$ 可知

$$6.47=\frac{4\times(58.70x+16)}{(415.7)^3\times6.02\times10^{23}}\times10^{30}\Rightarrow x=0.92$$

设化学式 $Ni_{0.92}O$ 中 Ni^{2+} 数为 m，由电荷守恒可得：

$(0.92-m)\times3+m\times2=2$ 即 $m=0.76$。

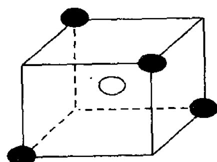
所以，该氧化物化学式为 $Ni^{3+}_{0.16}Ni^{2+}_{0.76}O$

(4)Ni_xO 晶体中 O^{2-} 的堆积方式和 NiO 一致为面心立方紧密堆积。阳离子占据八面体空隙，占据率为 92%。

(5)Ni－Ni 最短距离为等 $\dfrac{\sqrt{2}}{2}a=293.9\text{pm}$。

(6)Ni 的配位数没有变化，O^{2-} 的配位数降低。

例2 某晶体中一部分结构单元如图 1-4-21 所示 X 位于立方体的顶点，Y 位于立方体的中心。试分析：



晶体结构单元

图 1-4-21

(1)晶体中 Y 同是吸引着______个 X，每个 X 同时吸引着______个 Y，该晶体的化学式为______

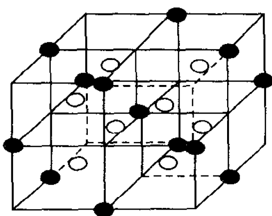
(2)晶体中在每个 X 周围与它接近且距离相等的 X 共有______个。

(3)晶体中距离最近的 2 个 X 粒子与 1 个 Y 粒子形成夹角∠XYX 的度数______（填角的度数）

(4)设晶体的摩尔质量为 $M\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，晶体密度为 $\rho\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，阿佛加德罗常数 N_A，则晶体中两个距离最近的 X 中心距离为______cm。

解答 (1)由题目所给图不难看出：晶体中每个 Y 同是吸引着 4 个 X，每个 X 同时吸引着几个 Y 不容易判断，如果画出晶体的晶胞（如右图所示），则很容易看出每个 X 同时吸引着 8 个 Y、晶体中 X 与 Y 的个数比为 4:8 即 1:2，所以该晶体的化学式为 XY_2。

(2)以晶胞中心的X原子为基准，在通过其中心的三个平面截面上各有4个X原子与其距离最近且相等，所以，晶体中在每个X周围与它接近且距离相等的X共有12个。



(3)由题目所给图可以看出，每个Y处于4个X所构成的四面体的中心，所以，晶体中距离最近的2个X粒子与1个Y粒子形成夹角∠XYX的度数为109°28′。

(4)设晶胞的边长为 a cm，则晶体中两个距离最近的X中心距离为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$cm。以1mol XY_2为研究对象，其密度的表达式为：$\rho=\frac{M}{V_m}=\frac{M}{a^3\times\frac{2N_A}{8}}=\frac{4M}{a^3\times N_A}$，所以，$a=\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A P}}$；$\frac{\sqrt{2}}{2}a=\sqrt[3]{\frac{4M}{N_A\rho}}\times\frac{\sqrt{2}}{2}=\sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}M}{N_A}}\rho$。

例3 有一黄铜合金，含Cu 75%、Zn 5%(物质的量分数)，晶体的密度为 $8.5g\cdot cm^{-3}$。晶体属立方面心结构，晶胞中含4个原子，计算：

(1)每个晶胞中含合金的质量

(2)晶胞的体积

(3)统计原子的半径

解答 合金的堆积方式与金属的相同，将两种金属原子看作一种等性球(等效思维)，将这种合金的化学式可看作是 $Cu_{0.75}Zn_{0.25}$。每立方面心晶胞中含有四个原子(即四个 $Cu_{0.75}Zn_{0.25}$)。

(1)每个晶胞中含合金的质量为：

$$m=\frac{4\times(63.5g\cdot mol^{-1}\times0.75+64.5g\cdot mol^{-1}\times0.25}{6.023\times10^{22}mol^{-1}}=4.25\times10^{-22}g$$

(2)晶胞的体积为：$V=\frac{4.25\times10^{-22}g}{8.5g\cdot cm^{-3}}=5.0\times10^{-23}cm^3$

(3)面心立方晶胞每个面上沿对角线方向原子是相切的，所以原子半径 r 与晶胞边长 a 的关系是：$r=\frac{\sqrt{2}}{4}a$，由晶胞体积可求出统计原子的半径：

$$r=\frac{\sqrt{2}}{4}a=\frac{\sqrt{2}}{4}\times\sqrt[3]{5.0\times10^{-23}cm^3}=1.30\times10^{-8}cm$$

例4 研究离子晶体，常考察一个离子为中心时，其周围不同距离的离子对它

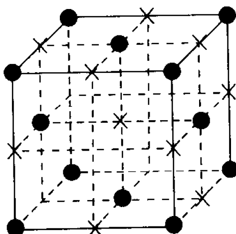
的吸引或排斥的静电作用力。设氯化钠晶体中钠离子跟离它最近的氯离子之间的距离为 d,以钠离子为中心,则:

(1)第二层离子有______个,离中心离子的距离为______,它们是______离子。

(2)已知在晶体中 Na^+ 离子的半径为 116pm、Cl^- 的离子的半径为 167nm,它们在晶体中是紧密接触的。求离子占据整个晶体空间的百分数。

(3)纳米材料的表面原子占总原子数的比例极大,这是它的许多特殊性质的原因,假设某氯化钠纳米颗粒的大小和形状恰等于氯化钠晶胞的大小和形状,求这种纳米颗粒的表面原子占总原子数的百分比。

(4)假设某氯化钠颗粒形状为立方体,边长为氯化钠晶胞边长的 10 倍,试估算表面原子占总原子数的百分比。



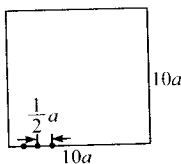
解答 解本题时,要弄清 NaCl 晶体的排列规则,如图所示,●为 Cl^-,x 为 Na^+,Na^+ 处于立方体的中心和 12 条棱的中心,Cl^- 处于立方体的顶点和面心。离中心 Na^+ 最近的是 6 个处于面心的 Cl^-(第一层),第 2 近的是 12 个 Na^+(第二层)。所以:(1)的答案是 12,$\sqrt{2}d$,Na^+。

按顶点算 1/8,棱心算 1/4,面心算 1/2,体心算 1 的原则,一个 NaCl 晶胞(上述立方体)中含 4 个 Na^+,4 个 Cl^-,不难算出其体积,而在立方体的每一个表面上,边长 a 应为 $2(r\text{Na}^+ + r\text{Cl}^-)$,由此可算出立方体的边长,进而得到晶胞的体积,再得到空间利用率。(2)的答案是:

晶胞体积:$V_1 = [2\times(116\text{pm}+167\text{pm})]^3 = 1.81\times10^8\text{pm}^3$

离子总体积:$V_2 = 4\times\frac{4}{3}\pi(116\text{pm})^3 + 4\times\frac{4}{3}\pi(167\text{pm})^3 = 1.04\times10^8\text{pm}^3$

离子的空间利用率为:$V_2/V_1 = 57.5\%$。



(3)将 Na^+ 和 Cl^- 均看成小球,它们的间距为 $1/2a$,则共有小球 $3\times3\times3=27$ 个,其中只有一个处于体心,另外 26 个都在表面上,所以表面原子占原子总数的百分比为:$26/27\times100\% = 96\%$。

(4)从右面的表面图可以看出,晶体的边长为 $10a$,可放 $2\times10+1=21$ 个小球,所以共有 $21^3=9261$ 个小球,其中顶点 8 个,棱心:$21-2=19$ 个,面心 $19^2=361$ 个。所以,表面球:$8+19\times12+192\times6=2402$ 个。由此得到答案为:$2402/9261\times100\% = 26\%$。

例5 已知一种铁的氧化物 Fe_xO(富氏体)为氯化钠型晶体。由于存在缺陷 $x<1$,测得其密度为 5.71g·cm^{-3}。用 MoK_α 射线($\lambda=71.07$pm)测得其晶胞边长为 428pm(1pm = 10^{-12}m)。

(1)算出 Fe_xO 中的 x 值

(2)Fe_xO 中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)各占总铁量的百分之几?

(3)写出标明铁价态的该晶体的结构

(4)指出晶体中 O^{2-} 的堆积方式,Fe 占据哪一类空隙?占有分数为多少?

(5)Fe_xO 晶体中 Fe－Fe 之间的最短距离是多少 pm?

解答 (1)在一个氯化钠晶胞中含有 4 个 Na^+,4 个 Cl^-,即 4 个 NaCl 单元,因此 Fe_xO 晶胞中亦含有 4 个 Fe_xO 单元。1molFe_xO 晶胞的质量为:

$4\times(55.85x+16)g = 6.02\times10^{23}\times(428\times10^{-10})^3\times5.71g$

$x=0.920$

(2)设化学式 $Fe_{0.92}O$ 中 Fe(Ⅱ)为 y,则 Fe(Ⅲ)为 $0.920-y$。则根据正负化合价相等的原则得:

$(0.920-y)\times3+y\times2=2$

$y=0.760$

Fe(Ⅱ)占 Fe 的总量% $=\dfrac{0.76}{0.92}\%\times100\%=82.6\%$

Fe(Ⅲ)占 Fe 的总量% $=\dfrac{0.920-0.76}{0.92}\%\times100\%=17.4\%$

(3)Fe_xO 的化学式为:$Fe^{2+}_{0.76}Fe^{3+}_{0.16}O$

(4)O^{2-} 取立方密堆积,Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)占据八面体空隙,只占全部八面体空隙的 92%,尚有 8% 是缺陷。

(5)Fe—Fe 之间的最短距离为:$428\times\sqrt{2}/2=302.6\approx303$pm

例6 910℃以下铁为 α 型体心立方晶胞,910℃以上铁转变为 γ 型面心立方晶胞。两种晶体中最相邻的铁原子间距离相同。求转变温度时两者的密度比。

解答 只要求得两种晶胞的密度比即为 α 型铁与 β 型铁的密度比。

在体心立方晶胞中,立方体的体心和 8 个角顶各有 1 个铁原子,晶胞中含 Fe 原子数计算如下:8 个角顶 Fe 原子分别为 8 个晶胞共有,所以属于这个晶胞的 Fe 原子数为 8×1/8=1,体心 Fe 原子为这个晶胞独有,所以每个晶胞中含 2 个 Fe 原子。在体心立方晶胞中,最邻近铁原子为角顶 Fe 与体心 Fe,设距离为 a,则晶胞

边长为$\frac{2a}{\sqrt{3}}$。又设 Fe 原子质量为 m，则其密度为：$\rho_{体心}=\frac{2m}{\left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right)^3}$

在面心立方晶胞中，立方体的 8 个角顶和 6 个面心各有 1 个 Fe 原子，晶胞中含 Fe 原子数可算得：$8\times1/8+6\times1/2=4$，即含 4 个 Fe 原子。在面心立方晶胞中，最邻近铁原子为角顶 Fe 与面心 Fe，其距离亦为 a，所以晶胞边长为$\sqrt{2}a$，密度为：$\rho_{面心}=\frac{4m}{(\sqrt{2}a)^3}$

将两式相除得两者的密度比为：0.92。

例7 常压下，水冷却至 0℃ 以下，即可结晶成六方晶系的冰。日常生活中见到的冰、霜和雪等都是属于这种结构，其晶胞如图 1-4-22 所示，晶胞参数为 $a=4.52\times10^{-8}$cm，$c=7.37\times10^{-8}$cm

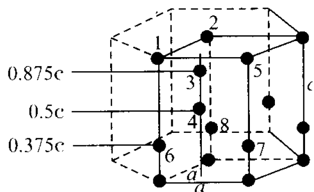


图 1-4-22　冰晶体的晶胞

问题：

(1)晶胞中会有几个水分子？

(2)计算氢键 O－H…O 的长度

(3)计算冰的密度

解答 (1)对于给定冰的六方晶胞中水分子的个数比较容易得出：$8\times1/8+4\times1/4+2=4$。

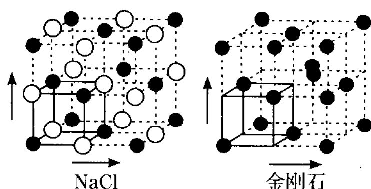
(2)要计算氢键 O－H…O 的长度，必须搞清楚水分子的连接情况，在冰中，每个水分子周围应有 4 个水分子，形成四面体结构，四面体中心的水分子中的两个氢原子指向四面体的两个顶点，两对孤对电子指向四面体的另外两个顶点，每个水分子形成 4 个氢键，即每个水分子的氧原子处于其他 4 个水分子的氧原子构成的四面体内部，如上图中原子 3 比较容易被看出是处于原子 1、2、4、5 构成的四面体中心的氧原子，所以原子 3 与原子 4 之间的距离就是氢键的长度：$0.875c-0.5c=(0.875-0.5)c=(0.875-0.5)\times7.37\times10^{-8}\text{cm}=2.76\times10^{-8}\text{cm}$。

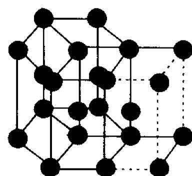
(3)冰的密度为：

$$\rho=\frac{\frac{4M}{N_A}}{a^2\cdot c\sin60^\circ}=\frac{\frac{4\times18}{6.022\times10^{23}}}{4.52^2\times7.37\times\frac{\sqrt{3}}{2}\times(10^{-8})^3}=0.917(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$$

例8 关于晶胞问题判断与思考

(1)图 1-4-23 中的氯化钠晶胞和金刚石晶胞是分别指实线的小立方体还是虚线的大立方体？





氯化钠和金刚石结构单元

图 1-4-23

金属镁的晶胞图

图 1-4-24

(2)图 1-4-24 是金属镁的晶胞图(小球代表镁原子,其中一种镁原子位于平行六面体的顶角位置上,另一种镁原子位于平行六面体的内部一个三角柱的体心位置上)。见到某教学参考资料说,如图的六方柱体由三个晶胞构成,其底面中心的原子为 6 个晶胞共用。这种说法对吗?

(3)图 1-4-25 中的金属纳和氯化铯是不是体心晶胞?

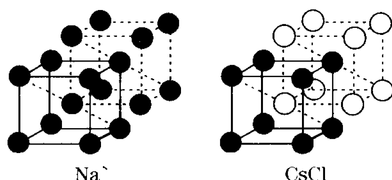


图 1-4-25　金属纳和氯化铯的晶胞图

(4)图 1-4-26 中的金刚石晶胞和干冰晶胞是不是面心晶胞?

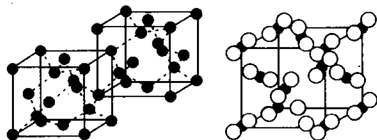


图 1-4-26　金刚石晶胞和干冰晶胞

(5)图 1-4-27 是碘的晶胞模型,它是素晶胞还是体心、面心、或底心晶胞?

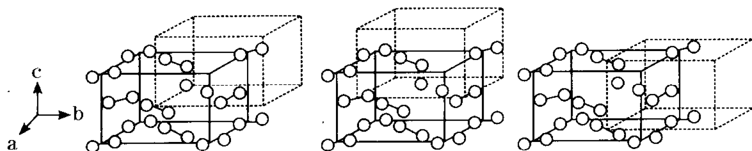


图 1-4-27　碘的晶胞

(6)氧化亚铜的晶胞是体心立方晶胞还是素立方晶胞？它的一个晶胞里有几个铜原子？几个氧原子？

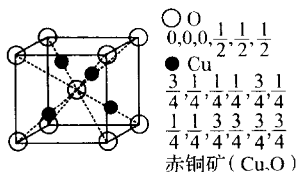


图 1-4-28　氧化亚铜的晶胞

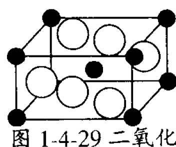


图 1-4-29 二氧化钛晶体的结构单元

(7)图 1-4-29 是二氧化钛的一种晶体，叫做金红石。试判断，它是体心四方晶胞还是素四方晶胞？它的一个晶胞里有几个钛原子？几个氧原子？

解答

(2)考察一个晶胞，绝对不能把它当作游离孤立的几何体，而需想象它的上下左右前后都有完全等同的晶胞与之比邻。从一个晶胞平移到另一个晶胞，不会察觉是否移动过了．这就决定了晶胞的 8 个顶角、平行的面以及平行的棱一定是完全等同的．由此我们就不难判断，图中的实线小立方体不是“氯化钠晶胞”和“金刚石晶胞”，因为它们的顶角不等同，图中的虚线大立方体才分别是氯化钠晶胞和金刚石晶胞，其上下左右前后都有等同的比邻晶胞，虽未在图中画出，但是存在。

(3)这种说法是错误的。其错误是忘记图中构成六方柱的三个平行六面体并非“并置”，从一个平行六面体到另一个平行六面体需要旋转，换言之，我们只能取其一而不能同时取其三为晶胞。若取其中位于前右的平行六面体为晶胞，其相邻晶胞为如虚线所画的平行六面体，其他晶胞也全都如此取向。总之，晶胞顶角永远为 8 个晶胞共用；六方柱不是六方晶胞。

(4)金属钠是体心晶胞，因为把晶胞的框架移至晶胞体心位置，所得新晶胞(虚线)与原晶胞(实线)毫无差别。氯化铯不是体心晶胞，因为作如上框架移动得到的新晶胞(虚线)与原晶胞(实线)不同：原晶胞黑球在顶角白球在体心而新晶胞黑球在体心白球在顶角。换言之，金属钠晶胞内存在体心位移而氯化铯晶胞内不存在体心位移。所以，氯化铯晶胞是素晶胞，是不能再小的晶胞，其结构基元是 $1Cs^+ + 1Cl^-$ 而金属钠的结构基元是 1 个钠原子。

(5)金刚石是面心晶胞，因为它的内部存在面心平移，将晶胞框架移至任何一个面心位置，所得新晶胞(虚线)与原晶胞(实线)毫无差别。而干冰不是面心晶胞，因为干冰晶体中的二氧化碳分子存在 4 种不同的取向(3 对面心和顶角的二氧化碳分子取向互不相同)，若将晶胞的框架移至任何一个面心位置，得到的新晶胞中氧原子的位置将与原晶胞中氧原子的位置不再相同，即该晶胞不具有面心位

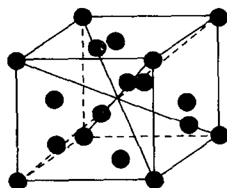
移的特征，它是素晶胞，它的每个结构基元是 4 个取向不同的二氧化碳分子的集合。

(6)是底心晶胞。因为，将原晶胞的框架移至其中一个面心位置上，才能得到与原晶胞完全没有差别的新晶胞。为使图形鲜明起见，图中没有画出新晶胞中所有碘分子。

(7)将晶胞的框架移至体心位置，考察原子坐标是否变化，则可看出它是简单晶胞。一个晶胞里有 2 个氧原子和 4 个铜原子(= 结构基元)。

(8)多画几个晶胞，将晶胞框架移至体心后考察原子坐标是否变动，则可知为简单四方晶胞。一个晶胞里有 2 个钛原子和 4 个氧原子。

例9 给出金刚石晶胞中碳原子的坐标。

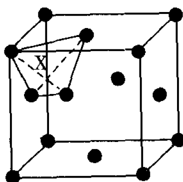

金刚石晶胞
图 1-4-30

解答 在金刚石晶胞中，顶点各有 1 个原子，其坐标为：(0,0,0)；面心各有 1 个原子，其坐标为：(0,1/2,1/2)、(1/2,0,1/2)、(1/2,1/2,0)；体对角线其中一端的1/3处各有 1 个原子，即晶胞平均分成 8 个小立方体中的 4 个的体心，其坐标为：(1/4,1/4,1/4)、(1/4,3/4,3/4)、(3/4,1/4,3/4)、(3/4,3/4,1/4)。

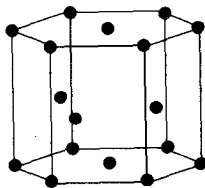
例10 金属单质的结构可用等径圆球的密堆积模拟，常见的最紧密堆积型式有立方最紧密堆积和六方最紧密堆积。两种堆积型式的空间利用率都是 74.06%。

(1)立方最紧密堆积的晶胞如图甲所示，图中“X”表示其中一个正四面体空隙中心的位置，请在甲图中用符号“Δ”标出正八面体空隙中心的位置，并分别计算晶体中的球数和四面体空隙之比，以及球数与八面体空隙数之比。

(2)六方密堆积如图乙所示，请用“X”和“Δ”分别标出正四面体空隙的中心和正八面体空隙中心的位置。



甲


乙

(3)已知离子半径的数据：$r_{Ti^{3+}} = 77pm$，$r_{Cl^-} = 181pm$ 在 $\beta - TiCl_3$晶体中，Cl^-

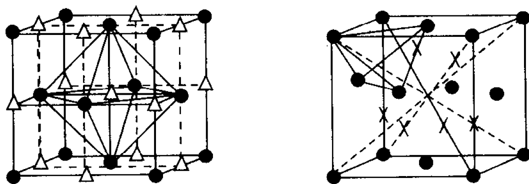
取六方密堆积的排列，则 Ti^{3+} 是填隙离子，请问：

①Ti^{3+} 填入由 Cl^- 围起的哪种多面体的空隙？它占据该种空隙的百分数有多大？请写出推算过程。

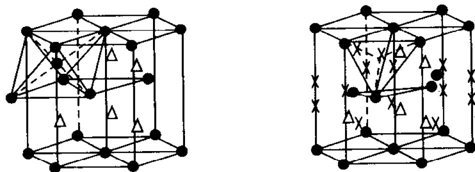
②Ti^{3+} 填入空隙的方式可能有几种？请具体说明。

解答

(1)立方最密堆积中正八面体空隙中心的位置在正方体的体心和棱的中心，八面体空隙数为 $1+12\times1/4=4$。四面体空隙数为 8(立方体平均分成的 8 个小立方体的体心)，球数为 $8\times1/8+6\times1/2=4$。堆积球数:四面体空隙数＝1∶2，堆积球数:八面体空隙数＝1∶1。如下图所示。



(2)如下图所示。



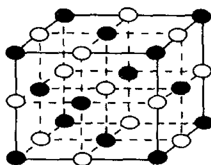
(3)①$r(Ti^{3+})/r(Cl^-)=77/181=0.425$，故 Ti^{3+} 填入八面体空隙。选取一个六棱柱为研究对象，其中 Cl^- 数为 $12\times1/6$(顶角)$+2\times1/2$(底心)$+3$(体内)$=6$，结合 $\beta-TiCl_3$的组成，可知每个六棱柱中有 2 个 Ti^{3+}；又八面体空隙数为 6，故八面体空隙占有率为 1/3。

②填入空隙的方式有 3 种



知识迁移和能力形成

1. 最近发现一种由钛原子和碳原子构成的气态团簇分子，如图 1-4-31 所示，顶角和面心的原子是钛原子，棱的中心和体心的原子是碳原子，它的化学式是________________。



钛原子和碳原子构成的气态团簇分子

图 1-4-31

2. 把等物质的量的 NH_4Cl 和 $HgCl_2$ 在密封管中一起加热时，生成 NH_4HgCl_3 晶体，用 X 射线衍射法测的该晶体的晶胞边长为长方体：$a=b=4.19\times10^{-8}$cm；$c=7.94\times10^{-8}$cm。用比重瓶法测得它的密度为 $\rho=3.87g/cm^3$。已知 NH_4^+（视为球形离子）占据晶胞的角顶，并尽可能远离 Hg^{2+}；每个 NH_4^+ 被 Cl^- 围绕，距离为 3.35×10^{-8}cm（与氯化铵晶体中离子间距离一样）；Cl^- 与 Cl^- 尽可能远离。试根据以上条件：

(1) 计算晶胞中含几个 NH_4HgCl_3 结构单元（已知相对原子质量 N:14 H:1.008 Cl:35.45 Hg:200.8）

(2) 绘出晶胞的结构图

(3) 晶体中 Cl^- 的空间环境是否相同？说明理由。

(4) 计算晶体中 Cl^- 与 Cl^- 之间最短距离是多少？

(5) 晶体中 Hg^{2+} 的配位数是多少？绘出它的配位多面体构型。

3. 在烃的分子结构中，若每减少 2 个氢原子，则相当于碳碳间增加一对共用电子。试回答下列问题：

(1) 分子式为的烃分子中碳碳间共用电子对数为__________；

(2) 分子式为 C_nH_{2n-6} 的烃分子中碳碳间共用电子对数为__________；

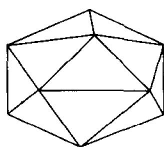
(3) C_x 可看作是烃减氢后的产物，若某物质分子中碳碳间共用电子对数为 160，则符合该条件的碳单质的分子式为__________；符合该条件的单烯烃的分子式为__________。

(4) 目前，化学家们已经找到十余种富勒烯家族的 C_x，它们分子结构中都由正五边形和正六边形构成的封闭的凸多面体，C_{60} 就是其中的一种富勒烯。第(3)小题中的 C_x 也是其中的一种富勒烯。则第(3)小题中 C_x 结构中五边形和六边形的个数分别是__________和__________。

4. (1) 正二十面体是由二十个正三角形围成的封闭体系，它只有________个顶点________条棱。

(2) 当用平面将其所有的顶点切割，得到有多个五边形和多个六边形围成的封

闭结构，这种结构是 C_x(碳的一种同素异形体)的结构顶点为碳原子，转为碳碳键，x 的值为________，其中含有双键________个。



正二十面体

图 1-4-32

5. 计算如图 1-4-33 所示三种常见 AB 型离子化合物晶体的密度。(设以下各正方体的边长分别为 a cm、b cm、c cm，Na、S、Cl、Zn、Cs 的相对原子质量为 M_1、M_2、M_3、M_4、M_5)

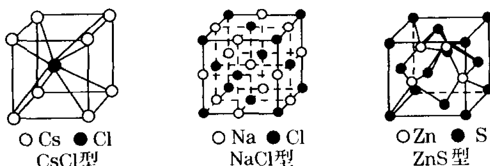


图 1-4-33 AB 型离子化合物晶体晶胞

6. $CaCu_x$ 合金可看作如图所示的 a、b 两种原子层交替堆积排列而成；a 是由 Cu 和 Ca 共同组成的层，层中 Cu－Cu 之间由实线相连。b 是完全由 Cu 原子组成的层，Cu－Cu 之间也由实线相连。图中不以原子为顶点勾出的六角形表示由这两层平行堆积时垂直于层的相对位置。c 是由 a 和 b 两种原子层交替堆积成 $CaCu_x$ 的结构晶体图。在这结构中：同一层的 Ca－Cu 为 294pm；相邻两层的 Ca－Cu 为 327pm。

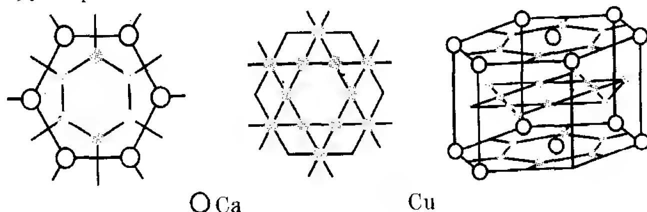


图 1-4-34 $CaCu_x$ 合金

(1)确定该合金的化学式

(2)Ca 有______个 Cu 原子配位(Ca 周围的 Cu 原子数，不一定要等距最近，Ca 的配位情况如何，列式计算 Cu 的平均配位数)

(3)计算该合金的密度

(4)计算 Ca、Cu 原子半径。

7. 钼有一种含氧酸根 $[Mo_xO_y]^{z-}$，式中 x、y、z 都是正整数；Mo 的氧化态为 +6，O 呈 −2。可按下面的步骤来理解该含氧酸根(如图 1-4-35 所示)的结构：

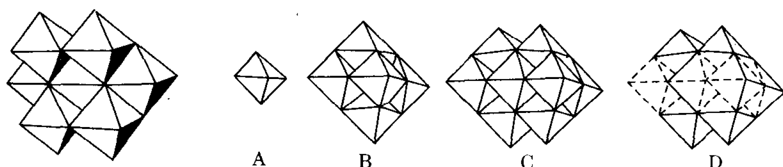


图 1-4-35 $[Mo_xO_y]^{z-}$ 的结构

A. 所有 Mo 原子的配位数都是 6，形成 $[MoO_6]^{n-}$，呈正八面体，称为“小八面体”(图 A)

B. 6 个“小八面体”共棱连接可构成一个“超八面体”(图 B)

C. 2 个“超八面体”共用 2 个“小八面体”可构成一个“孪超八面体”(图 C)

D. 从一个“孪超八面体”里取走 3 个“小八面体”，得到的“缺角孪超八面体”(图 D)便是本题的 $[Mo_xO_y]^{z-}$(图 D 中用虚线表示的小八面体是被取走的)。

回答下列问题：

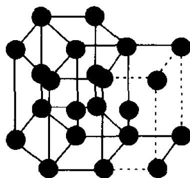
(1)小八面体的化学式 $[MoO_6]^{n-}$ 中的 n = ______。

(2)超八面体的化学式是____________。

(3)孪超八面体的化学式是______________。

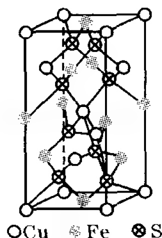
(4)缺角孪超八面体的化学式是____________。

8. 给出图 1-4-36 中的金属镁晶胞中的镁原子的坐标。



金属镁晶胞

图 1-4-36



黄铜矿的晶胞

图 1-4-37

9. 黄铜矿是最重要的铜矿，全世界约 2/3 得铜是由它提炼的。回答下列问题：

(1)(1)图 1-4-37 为黄铜矿的晶胞，计算该晶胞中各种原子的数目，写出黄铜矿的化学式

(2)在黄铜矿的晶胞中，化学和空间环境都相同的硫原子、铁原子、铜原子各由几个？在黄铜矿的晶胞中含几个结构基元(周期性重复的最小单位)？每个结

构基元代表什么？(3)在高温下，黄铜矿晶体中的金属离子可以发生迁移。若铁原子和铜原子发生完全无序的置换，可将它们视作等同的金属原子，请画出它的晶胞。每个晶胞中环境相同的硫原子有几个？

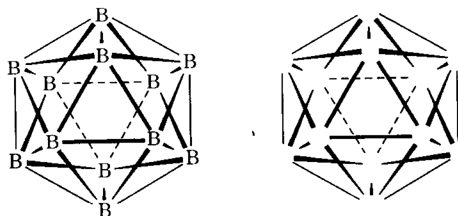
(4)在无序的高温型结构中，硫原子做什么类型的堆积，金属原子占据什么类型的空隙，该类型空隙被金属原子占据的分数是多少？

(5)实验表明，$CuGaS_2$和Cu_2FeSnS_4与黄铜矿的结构类型相同，请据此推测黄铜矿中铜和铁的氧化态。

10. 最近有人用一种称为“超酸”的化合物$H(CH_{11}H_6Cl_6)$和C_{60}反应，使C_{60}获得一个质子，得到一种新型离子化合物$[HC_{60}]^+[CB_{11}H_6Cl_6]^-$。回答如下问题：

(1)以上反应看起来很陌生，但反应类型上却是可以跟化学课本中的一个化学反应相比拟，后者是________。

(2)上述阴离子$[CB_{11}H_6Cl_6]^-$的结构可以跟图1-4-38的硼二十面体相比拟，也是一个闭合的纳米笼，而且$[CB_{11}H_6Cl_6]^-$离子有如下的结构特征：它有一根轴穿过笼心，依据这根轴旋转360°/5的度数，不能觉察是否旋转过。请在下图右边的图上添加原子(用元素符号表示)和短线(表示化学键)画出上述阴离子。



硼二十面体和$[CB_{11}H_6Cl_6]^-$结构特征

图 1-4-38

11. 富勒烯是一系列碳原子簇化合物的总称。它的应用十分广泛，涉及光学、声学、信息学、药物学、储氢、超导等。就其结构而言也很特殊。18世纪俄罗斯数学家莱昂哈德·欧拉通过理论论证，明确指出任何一个这样的多面体都必须恰好具有12个五边形方能闭合形成多面体。回答：

(1)由12个五边形构成的最小碳笼分子式为________，计算过程为________。

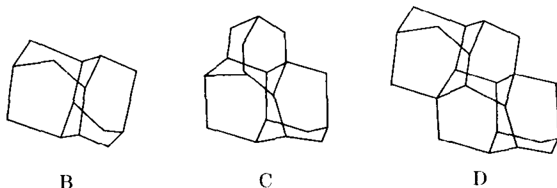
(2)除碳原子能形成笼形球状分子外，实验上还发现以金属原子部分取代碳原子的金属-碳原子团簇分子，即金属碳烯。你认为能代替碳原子化合物的金属有哪几种？

(3)在最小的金属碳烯原子簇化合物中，金属与碳原子个数比为：2∶3，这种最

小金属碳烯团簇的分子式为__________。(用 M 代金属)

(4)美国研究人员通过理论计算证明,可以用 24 个 X 原子和 24 个 Y 原子代替 48 个碳原子形成 $C_{12}X_{24}Y_{24}$新的团簇分子,在这种全非金属团簇分子球,在 12 个五边形中,每个五边形中有______个 X 原子,有______个 Y 原子,X 是______元素,Y 是______元素。$C_{12}X_{24}Y_{24}$与 C_{60}相比,热稳定性如何?

12. 1932 年捷克人 Landa 等人从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现一种烷(代号 A),次年借 X 射线技术证实了其结构,竟是由一个叫 lukes 的人早就预言过的。后来 A 被大量合成,并发现它的胺类衍生物具有抗病毒、抗震颤的药物活性,开发为常用药。图给出三种已经合成的由 2,3,4 个 A 为基本结构单位"模块"像搭积木一样"搭"成的较复杂笼状烷。



(1)请根据这些图形画出 A 的结构,并给出 A 的分子式。

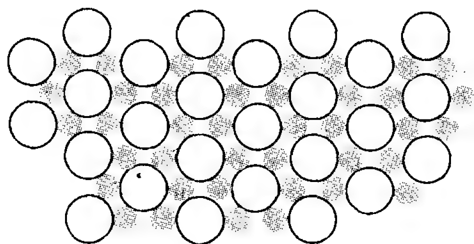
(2)图中 B、C、D 三种分子是否与 A 属于一个同系列中的 4 个同系物? 为什么?

(3)如果在 D 上继续增加一"块"A"模块",得到 E,给出 E 的分子式。E 有无异构体? 若有,给出异构体的数目,并用 100 字左右说明你得出结论的理由,也可以通过作图来说明。

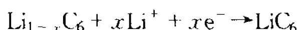
13. 2001 年 3 月发现硼化镁在 39K 呈超导性,可能是人类对超导认识的新里程碑。在硼化镁晶体的理想模型中,镁原子和硼原子是分层排布的,像维夫饼干,一层镁一层硼地相间,右图是该晶体微观空间中取出的部分原子沿 c 轴方向的投影,白球是镁原子投影,黑球是硼原子投影,图中的硼原子和镁原子投影在同一平面上:

(1)由图可确定硼化镁的化学式为:____________。

(2)在下边的方框里画出硼化镁的一个晶胞的透视图,标出该晶胞的面、棱、顶角上可能存在的所有硼原子和镁原子(镁原子用大白球,硼原子用小黑球表示)。



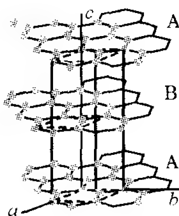
$a=b\neq c$　c 轴向上



14. 石墨晶体由层状石墨"分子"按 ABAB 方式堆积而成，如右图所示，图中用虚线标出了石墨的一个六方晶胞。石墨可用作锂离子电池的负极材料，充电时发生下述反应：

$Li_{1-x}C_6 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiC_6$

其结果是，Li^+ 嵌入石墨的 A、B 层间，导致石墨的层堆积方式发生改变，形成化学式为 LiC_6 的嵌入化合物。

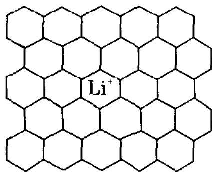


(1)试确定该晶胞的碳原子个数。

(2)写出晶胞内各碳的原子坐标。

(3)已知石墨的层间距为 334.8pm，C—C 键长为 142pm，计算石墨晶体的密度。

(4)右图给出了一个 Li^+ 沿 C 轴投影在 A 层上的位置，试在图上标出与该离子临近的其他六个 Li^+ 的投影位置。



(5)在 LiC_6 中，Li^+ 与相邻石墨六元环的作用力属何种键型？

(6)某石墨嵌入化合物每个六元环都对应一个 Li^+，写出它的化学式，画出它的晶胞(C 轴向上)。

第五章 配合物结构

竞赛要求

1.配合物与配离子的基本概念

2.路易斯酸碱的基本概念

3.重要而常见的配离子的中心离子(原子)和重要而常见的配体(水、羟基、卤离子、拟卤离子、氨分子、酸根离子等)、螯合物。

4.重要而常见的配合剂及其重要而常见的配合反应。

5.配合反应与酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应的关系(定性说明)。

6.配合物空间结构和异构现象基本概念。

7.配合物的杂化轨道理论。

8*.配合物的化学键理论。

9*.配合物的磁性

10*.分裂能与稳定化能

11*.配合物的异构问题(包括顺反异构与光学异构)。

12*.利用平衡常数的计算。

13*.络合滴定

知识精讲和能力培养

一、基本概念

1 配离子

由给出孤对电子或π电子的电子给予体和接受孤对电子或π电子的电子接受体按一定组成和空间构型所形成的复杂离子,叫做配离子或络离子。

2 配合物

配离子和带异性电荷的离子所形成的中性化合物叫做配合物或络合物。配离子和带异性电荷的离子分别叫做配合物的内界和外界。

3 中心原子

配合物中接受孤对电子或π电子的电子接受体,既可以是原子也可以是离子。根据中心原子的电子构型不同可分为以下几类:

(1)2 电子构型:第二周期的金属离子

(2)8 电子构型：s^2p^6或 $s^2p^6d^0$构型的金属离子

(3)18 电子构型：$s^2p^6d^{10}$构型的金属离子

(4)(18+2)电子构型：$(n-1)d^{10}ns^2$构型的金属离子

(5)(9～17)电子构型：$s^2p^6d^{1\sim9}$构型的金属离子

4 配体

配合物中提供孤对电子或 π 电子的电子给予体。按照不同的标准，配体可分为不同的类别。根据所提供电子的来源不同，配体可分为配位原子配体和 π 键配体；根据配体中配位原子数目的不同，配体可分为单齿配体和多齿配体；另外，还有螯合配体（同一配体的多个配位原子连在一个中心原子上的配体），桥联配体（同时连多个中心原子的配体），两可配体（含多个配位原子，不能同时参与配位的配体）。

5 配位原子

配体中提供孤对电子的原子。

6 配位数

直接与中心原子配位的配位原子数。配位数不一定等于配体数目，决定配位数多少的因素有两个：中心原子的半径和电荷、配体的半径和电荷。

7 路易斯酸碱

能够提供出孤对电子的物质或离子称为路易斯碱，能够接受孤对电子的物质或离子称为路易斯酸。配合物中的中心原子和配体分别是分别是路易斯酸和路易斯碱。

二、分类

1. 按中心原子的数目不同可分为：单核配合物和多核配合物

2. 按中心原子和配体是否构成环状结构可分为：螯合物与非螯合物

3. 按配体种类的异同可分为：单一配体配合物与混合配体配合物

4. 按价键的特点可分为：经典配合物与新型配合物

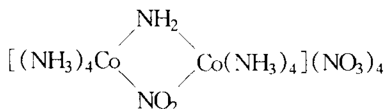
5. 按性质不同可分为：反应活性配合物与反应惰性配合物，顺磁性配合物与反磁性配合物，旋光活性配合物与反旋光活性配合物。

三、命名

1 内外界之间同无机命名，一般为某化某或者某酸某。在配合物的内界命名中，先配体后中心原子，中间用“合”字连接。配体名称的前面用汉字数字表示配位体的个数，有多种配位体时，彼此之间用“·”隔开，一般顺序为先阴离子后阳离子再中性分子，现无机后有机，同类配体按配位原子的英文字母先后顺序；中心

原子的名称后边括号内用罗马数字标出其氧化态。如：

② 含桥联配体时，在桥联配体的名称前加“μ”，如：四硝酸—μ—氨基—μ—硝基八氨合二钴(Ⅲ)



③ 含 π 键配体时，在 π 键配体的名称前加“η”，如：$Pt(C_2H_4)(NH_3)Cl_2$ 名称为：二氯·一氨·(η－乙烯)合铂(Ⅱ)。

④ 含两可配体时，需要标记出配位原子，如：

$[Pt(SCN)_6]^{2-}$　六硫氰酸根－S－合铂(Ⅳ)配阴离子

$[Cr(NCS)_6]^{3-}$　六硫氰酸根－N－合铬(Ⅲ)配阴离子。

四、异构现象

① 构造异构

因分子中原子与原子键合方式和顺序的不同而造成的异构现象。

(1)水合异构：由于水分子处于内外界的不同而形成的同分异构体。

例如：$CrCl_3·6H_2O$ 的水合异构体

异构体	颜色	开始失水的温度(℃)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	紫色	100
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2·H_2O$	绿色	80
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl·2H_2O$	灰绿色	60

(2)电离异构：由于酸根离子处于内外界的不同而形成的同分异构体。

例如：

异构体	颜色	化学性质
$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$	暗紫色	与 $BaCl_2$ 反应生成沉淀，室温下与 $AgNO_3$ 无反应
$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$	紫红色	与 $AgNO_3$ 反应生成沉淀，室温下与 $BaCl_2$ 无反应

(3)配位异构：配合物的阴阳离子都是配离子，由于配体在两种离子中的分配不同而形成的同分异构体。例如：$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$（紫色）与 $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$（绿色）。

(4)键合异构：相同配体的不同配位原子参入配位时而形成的同分异构体。例如：

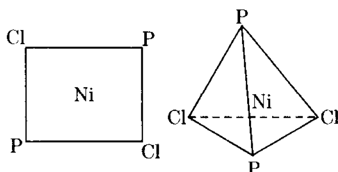
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$（黄色）与$[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$（砖红色）中的 NO_2^- 配体中的配位原子分别是 N 和 O。

立体异构

分子的构造相同但原子在空间的排布不同而造成的异构现象。凡是一个分子与其镜像不能重迭着即为对映体，对映体互称为对映异构(也叫旋光异构)，不属于对映体的立体异构称为非对映异构。

(1)非对映异构：

a. 多形异构：分子式相同，中心原子与配体的连接方式也相同，只是配离子的空间构型不同而造成的异构现象。例如：$[NiP_2Cl_2]$存在两种异构体如图 1-4-1 所示：



$[NiP_2Cl_2]$存在两种异构体

图 1-4-1

b. 顺反异构：$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 存在顺反异构，如图 1-4-2 所示。

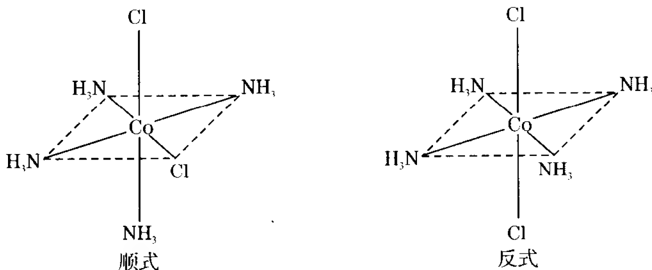


图 1-4-2 $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 的顺反异构体

c. 面经异构：$[Rh(Py)_3Cl_3]$存在面经异构，如图 1-4-3 所示。

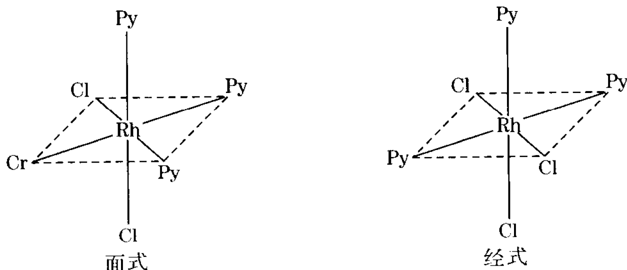


图 1-4-3 $[Rh(Py)_3Cl_3]$的面经异构

(2)对映异构：判断一个分子是否有对映异构体(即是否是手性分子)，可以根据分子是否有对称面和对称中心来进行。当分子没有对称面和对称中心时，分子的镜像与其本身不重迭，则分子与其镜像就是一对对映异构体；当分子有对称面或对称中心时，则分子没有对映异构体。严格说，手性分子的充要条件是其构型中没有象转轴(S_n)。

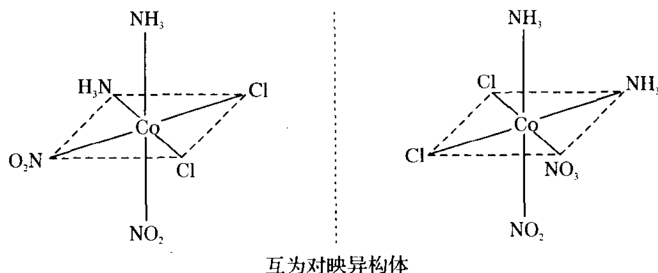


图 1-4-4[$Co(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2$]的对映异构

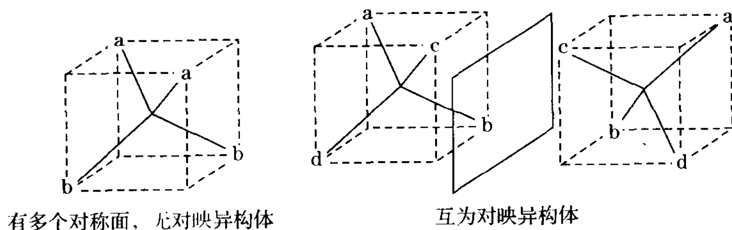


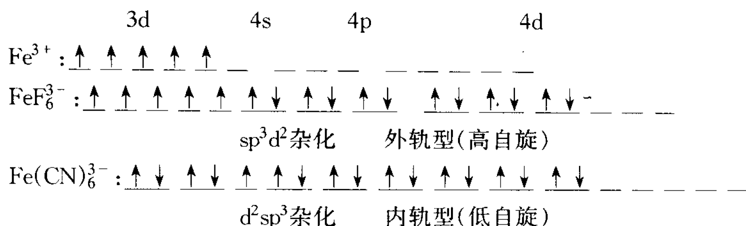
图 1-4-5 四面体型物质的的对映异构现象

五、价键理论

1 基本内容要点

(1)配合物中的中心原子提供空轨道，配体提供孤对电子或 π 电子，在二者之间形成配位键。有时为了使配合物更稳定，降低中心原子的负电性，中心原子的部分电子也可以反馈到配体的空轨道上去，从而形成反馈 π 键。实验证明，反馈 π 键的形成使原来配位键的键长缩短，键能增大。

(2)中心原子在接受配体的孤对电子或 π 电子之前，其原子轨道必须进行杂化。中心原子如果是主族元素或者是$(n-1)$d 轨道已经填满的过渡元素，中心原子均以外层的原子轨道进行杂化；如果中心原子是$(n-1)$d 轨道没有填满的过渡元素，中心原子的 d 轨道参入杂化时可能使用$(n-1)$d 轨道也可能使用 nd 轨道，前者称为内轨型(也叫低自旋)，后者称为外轨型(也叫高自旋)。如：



(3)内、外轨型的判断原则：

①理论推测法：如果配位原子的电负性大(如 F、O、Cl、S 等)，吸引电子能力强，提供电子能力就非常弱，对中心原子的电子排布影响小，如果中心原子的 d 轨道受外界的影响小即不容易发生变化(如第四周期过渡元素的 3d 轨道)，则多数形成的是外轨型；如果中心原子的 d 轨道受外界的影响大即容易发生变化(如第五、六周期过渡元素的 4d、5d 轨道)，则多数形成的是内轨型。如果配位原子的电负性小(如 C、N 等)，吸引电子能力弱，提供电子能力就相对强，对中心原子的电子排布影响大，一般形成的是内轨型。需要注意的是，如果中心原子的 d 电子较少，如 $Ti^{3+}(d^1)$、$Cr^{3+}(d^3)$，空 d 轨道较多，形成的配合物一般也是内轨的。此理论推测法存在一定的局限性，还有很多特例，所以配合物真实的结构最终还要靠实验测定。

②实验法：当配合物的成单电子数分别为 1、2、3、4、5 时，根据 $\mu\approx\sqrt{n(n+2)}$ 计算出配合物磁矩的理论值分别为：1.73、2.83、3.87、4.90、5.92；通过实验测定配合物的磁矩的实验值，将实验值与理论值加以比较，即可知道中心原子未成对电子数，并可以进一步判断是内轨型配合物还是外轨型配合物。

(4)配位数与中心原子轨道杂化类型、配离子的空间构型的关系。

配位数	杂化类型	空间构型	举例
2	sp	直线	$[AgCl_2]^-$
3	sp^2	三角形	$[AgCl_3]^{2-}$
4	sp^3	正四面体	$Ni(CO)_4$
4	dsp^2	平面正方形	$[PtCl_4]^{2-}$
5	dsp^3	三角双锥	$Fe(CO)_5$
5	d^2sp^2	四方锥	$NiBr_3(PR_3)_2$
6	d^2sp^3	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{3-}$

金属羰基化合物的 18 电子规则

金属的价层电子数＋羰基提供的电子数(一个羰基贡献 2 个电子)＝18。例



如，$Mo(CO)_6$、$Fe(CO)_5$、$Ni(CO)_4$，中心原子的价层电子数分别为 6、8、10，6、5、4 个羰基提供的电子数分别为 12、10、8 个，其加和分别都等于 18。对于多核配合物，金属原子之间各按一个电子计算。例如：$Mn(CO)_5$是不符合上述规则的，所以不能稳定存在，而稳定的存在形式是 $Mn_2(CO)_{10}$，对于每一个中心原子 Mn 来说，价层电子数为 7，5 个羰基提供的电子数为 10，两个 Mn 原子之间的作用提供给一个 Mn 的电子数为 1，总和为 18，满足上述规则。

评价

价键理论比较简单明了，容易理解，能够说明配合物的一些性质，如空间结构、磁性等；但也有许多性质不能解释，如过渡金属的颜色、某些配离子的结构稳定性（如 $Cu(NH_3)_4^{2+}$）等。

六、晶体场理论

基本内容要点

（1）将中心原子和配体之间看作是静电作用，是离子与离子或离子与偶极分子之间的静电作用。

（2）中心原子的电子和配体的电子是完全排斥的。如果将带负电荷的球形对称场放在中心原子的周围，则由于负电场与中心原子 d 轨道上的电子产生均匀的斥力，使所有轨道的能量都升高，但 5 个 d 轨道仍保持兼并。如果球形电场被配体所代替，由于配体存在位置的不同，产生的电场是不均匀的，对中心原子处于兼并态的 5 个 d 轨道的影响是不一样的，越接近排斥力越大，轨道的能量就越高。

（3）中心原子的 d 轨道分裂成为能量高低不同的几个轨道能级组，原来 d 轨道上的电子在分裂后的 d 轨道上要发生重排。

（4）当高、低自旋都可能存在时，根据分裂能（Δ）和电子成对能（P）的相对大小来判断是其中的哪一种情况。分裂能是分裂后的 d 轨道不同轨道能级组间的能量差别。电子成对能是指在已经存在 1 个电子的轨道内再进入另 1 个电子时，克服彼此间的排斥作用所需提供的能量。若 $\Delta < P$，则高自旋；若 $\Delta > P$，则低自旋。

d 轨道的分裂

（1）正八面体场

占据任何 d 轨道上的电子都要受到配体电子的排斥作用，但斥力大小与 d 轨道的伸展方向有关。d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}三个轨道的中心轴正好处于配体与中心原子所形成夹角的角平分线上，距离较远，斥力较小，能量升高的幅度小；$d_{x^2-y^2}$、d_z^2 两个轨道的中心轴正好处于配体与中心原子的连线上，距离近而斥力大，能量升高的幅度大。这样，5 个兼并态的 d 轨道由于能量升高幅度不同就分为两组：一组是能量较低的 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}，称为 t_{2g}轨道；一组是能量较高的 $d_{x^2-y^2}$、d_z^2，称为 e_g轨道。两组 d 轨道的能量差称为分裂能（$\Delta o = 10Dq$），根据 d 轨道在分裂过程中总能量

保持不变可求出两组轨道的能量相对值。

$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta o = 10Dq$

$2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$

解得：$E(e_g) = +6Dq$，$E(t_{2g}) = -4Dq$。显然，e_g轨道能量高于 d 轨道平均能量 $0.6\Delta o$；t_{2g}轨道能量低于 d 轨道平均能量 $0.4\Delta o$。

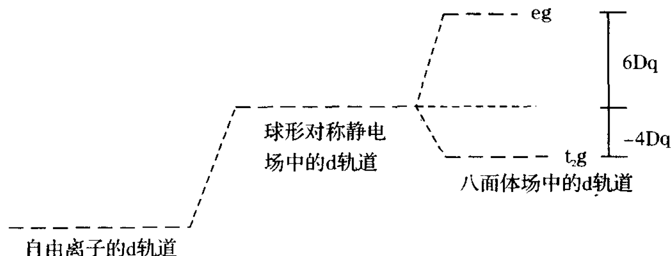


图 1-4-6 八面体场 d 轨道的分裂

(2)正四面体场

根据配体的位置和中心原子 d 轨道的伸展方向，可以判断出 d 轨道和配体没有头碰头的情况，相互排斥作用要比八面体场小，所以分裂能($\Delta t = \frac{4}{9}\Delta o = \frac{4}{9} \times 10Dq$)也相应的小。$d_{xy}$、$d_{xz}$、$d_{yz}$ 三个轨道的中心轴指向立方体的棱的中点，$d_{x^2-y^2}$、d_{z}^{2} 两个轨道的中心轴指向立方体的面心，前者比后者更与配体接近，斥力较大而能量高。这样，5 个兼并态的 d 轨道也分为两组：一组是能量较高的 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}，称为 t_2轨道；一组是能量较低的 $d_{x^2-y^2}$、d_{z}^{2}，称为 e 轨道。两组 d 轨道的能量差称为分裂能($\Delta t = \frac{4}{9} \times 10Dq$)，根据 d 轨道在分裂过程中总能量保持不变可求出两组轨道的能量相对值。

$E(t_2) - E(e) = \Delta t = \frac{4}{9} \times 10Dq \quad 2E(e) + 3E(t_2) = 0$

解得：$E(t_2) = +1.78Dq$，$E(e) = -2.67\ Dq$。显然，t_2轨道能量高于 d 轨道平均能量 $0.4\Delta t$；e 轨道能量低于 d 轨道平均能量 $0.6\Delta t$。

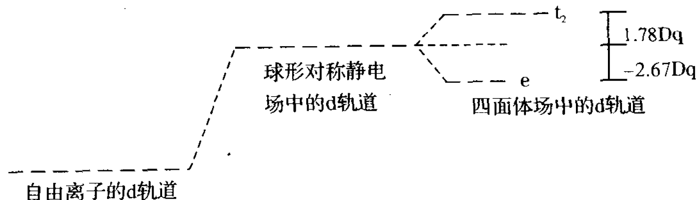


图 1-4-7 四面体场 d 轨道的分裂

(3)平面正方形场

$d_{x^2-y^2}$轨道的中心轴正好指向配体，能量最高；d_{xy}轨道的中心轴虽然指向配体之间，但由于轨道中心轴与配体中心共面，能量也高于平均值但比 $d_{x^2-y^2}$ 低；d_{xz}、d_{yz}、d_{z^2} 轨道的能量都低于平均值，其中 d_{xz}、d_{yz}受到的排斥作用是相同的，是兼并的，而 d_{z}^{2} 的排斥力较略大，能量也略高一点。这样，在平面正方形场中 d 轨道分裂为四组能量不同轨道。

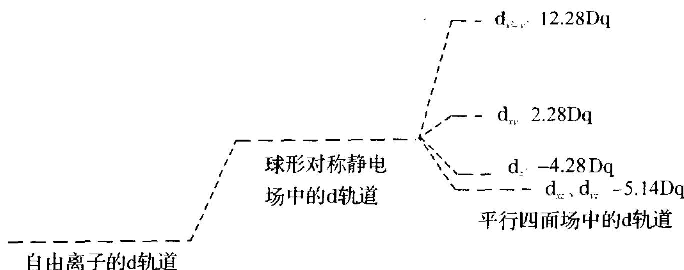


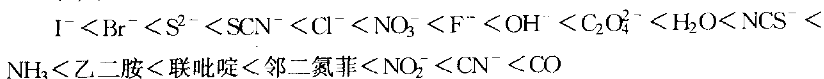
图 1-4-8 平行四边形场 d 轨道的分裂

3 影响分裂能大小的因素

(1)配体相同，中心原子的价态越高分裂能越大；

(2)配体相同，中心原子为同价态的同族元素，随原子序数的增大分裂能增大；

(3)中心原子相同，不同配体产生的分裂能的关系如下：



$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- <$ $NH_3 <$ 乙二胺 $<$ 联吡啶 $<$ 邻二氮菲 $< NO_2^- < CN^- < CO$

通常将 CO、CN^-等能产生较大分裂能的配体称为强场配体，将 I^-、Br^-等能产生较小分裂能的配体称为弱场配体。

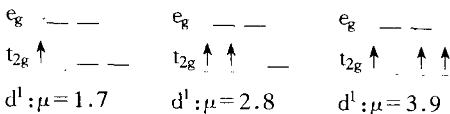
4 晶体场的稳定化能

因为 d 轨道在分裂过程中总能量保持不变，如果 d 轨道处于全满、全空、弱场配体情况下的半满时，d 轨道分裂前后体系总能量不变；如果 d 轨道处于除了全满、全空、弱场配体情况下的半满之外的情况时，d 轨道分裂后体系总能量比分裂前要低，这种分裂前后体系总能量的差值就称为晶体场的稳定化能。

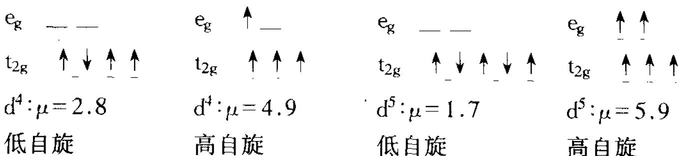
5 磁性

以八面体场为例，简单介绍 d 电子的分布情况，进一步判断成单电子个数，求出磁矩，判断配离子磁性的强弱。

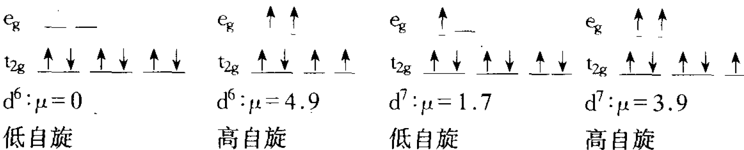
(1)$d^{1\sim3}$:



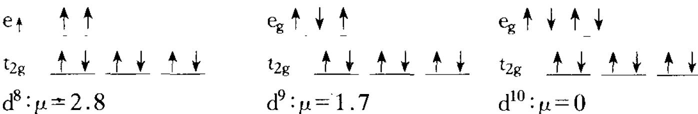
(2)$d^{4\sim5}$:



(3)$d^{6\sim7}$:

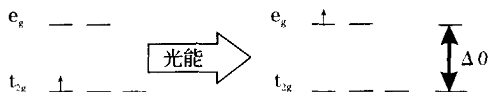


(4)$d^{8\sim10}$:



6 颜色

物质显色的主要原因是对可见光的吸收和反射,能吸收全部可见光的物质显黑色,对可见光没有吸收的物质显白色,吸收蓝绿光而反射红光的物质显红色。总之,吸收某种颜色的可见光,反射或显示的是它的互补色光。吸收可见光的主要原因是物质中电子的跃迁,过渡元素的配合物大都具有颜色的原因主要是中心原子 d 轨道电子的跃迁。如 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的电子跃迁如图 1-4-9 所示,$Ti(H_2O)_6^{3+}$ 最大吸收峰大约在 20400 cm^{-1}处,最小吸收的光区在紫红色区,所该离子显紫红色。过渡元素的配合物由于 d 轨道电子跃迁吸收的能量范围(7000～34000 cm^{-1})包含可见光波长范围(14286～25000 cm^{-1}),所以多数能显色。



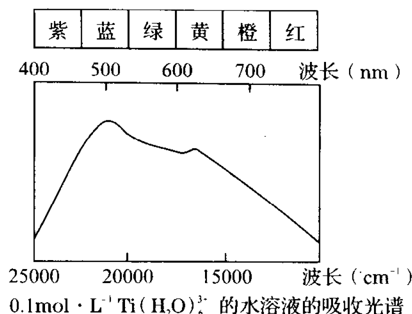


图 1-4-9 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 的显色原理

评价

晶体场理论成功地解释了配合物的磁性、颜色、构型和稳定性等。但是，由于该理论将中心原子和配体之间的关系仅看成是电荷间关系，没有考虑电子云的重叠问题，因此不够严格。事实上，金属离子和配体之间的配位键既有离子键的成分也有共价键的成分。单纯用晶体场理论无法解释配体场的强弱问题。

七、影响配合物稳定性的主要因素

1 中心原子

(1)中心离子所带电荷与半径的比值(z/r)越大，生成的配合物就越稳定；

(2)一般说，18 电子构型和(18 + 2)电子构型比 2 电子构型和 8 电子构型的配合物稳定性大，(9～17)电子构型的配合物很稳定。

2 配体

(1)配体越容易给出电子，即作为路易斯碱的碱性越强，形成的配合物越稳定；

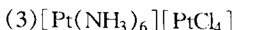
(2)螯合配体比等价数目的单齿配体形成的配合物更稳定，并且螯合环的大小对配合物的稳定性也有影响，通常是五元环和六元环较稳定，前者比后者更稳定。

典型例题解析

例1 命名下列配合物。

(1)$K_2[Zn(OH)_4]$

(2)$[Co(NH_3)_6]Cl_3$


(3)$[Pt(NH_3)_6][PtCl_4]$


(4)$[CrCl(NH_3)(en)_2]SO_4$

解答 根据配合物的命名规则,题中配合物的名称分别是:

(1)四氢氧根合锌(Ⅱ)酸钾

(2)三氯化六氨合钴(Ⅲ)

(3)四氯合铂(Ⅱ)酸六氨合铂(Ⅱ)

(4)硫酸一氯·一氨·二乙二胺合铬(Ⅲ)

例2 根据下列配离子的磁矩实验值,判断它们的空间构型及中心离子的轨道杂化类型。


(1)$[Mn(NCS)_6]^{4-}$　　$\mu=6.1$ B.M.


(2)$[Co(NO_2)_6]^{4-}$　　$\mu=1.8$ B.M


(3)$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$　　$\mu=3.2$ B.M

解答 当未成对电子数为1、2、3、4、5时,磁矩的理论数值分别是1.73、2.83、3.87、4.90、5.92。

(1)Mn^{2+}的价电子构型:$3d^5$,$\mu=6.1$ B.M≈5.92,未成对电子数为5,应该为高自旋,又因为$[Mn(NCS)_6]^{4-}$是六配位的,中心离子的轨道杂化类型应该为sp^3d^2,空间构型是八面体。

(2)Co^{2+}的价电子构型:$3d^7$,$\mu=1.8$ B.M≈1.73,未成对电子数为1,应该为低自旋,又因为$[Co(NO_2)_6]^{4-}$是六配位的,中心离子的轨道杂化类型应该为d^2sp^3,空间构型是八面体。

(3)Ni^{2+}的价电子构型:$3d^8$,$\mu=3.2$ B.M≈2.83,未成对电子数为2,应该为高自旋,又因为$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$是四配位的,中心离子的轨道杂化类型应该为sp^3,空间构型是四面体。

例3 $[PtCl_2(NH_3)_2]$是著名的治癌药,已大量用于临床。在这个化合物中铂离子以平面四边形配位,有两种几何异构体,其中一种有抗癌作用。

(1)画出它的2种异构体的结构

(2)$[PtBrCl(NH_3)_2]$有几种异构体?画出其结构。

(3)$[PtBrCl(en)]$有几种异构体?画出其结构;配体en可以通过取代反应改变其结构。

(4)画出下列化合物所有异构体空间结构:$[PtCl_2(dmen)]$、$[PtBrCl(pn)]$。

铂化合物,特别是与它们类似的钯化合物(当钯为2价时也取平面四边形配

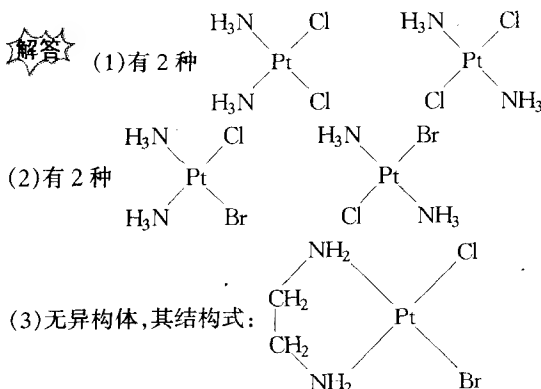
位），在水溶液中能够发生异构化，即：某些异构体可以转化为别的异构体。异构化反应的过程通常是配体解离，若配体水解时被一个或几个强配体取代。已知 Cl^- 和 Br^- 较易被取代，而胺配体难被取代，后者需要加热溶液。

（5）在室温下令 PtBrCl(en) 和 Br^- 以 1:2 的摩尔比进行反应，可生成哪些化合物？各占多大比例？假定 Pt－Cl 和 Pt－Br 键的强度相等，并且反应没有受到水解的干扰。

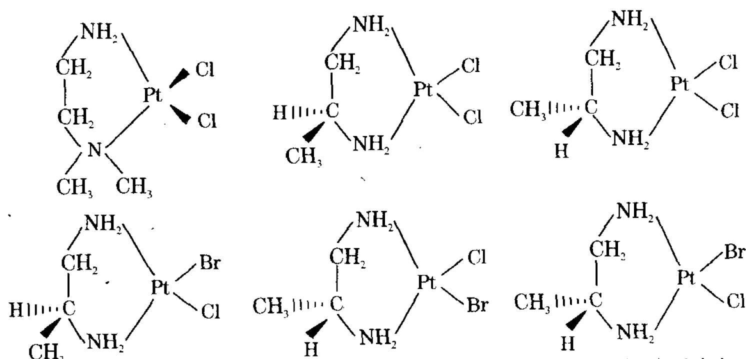
解答 （1）有 2 种

（2）有 2 种

（3）无异构体，其结构式：

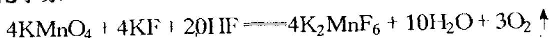


（4）[$PtCl_2$(dmen)] 和 [PtBrCl(pn)] 的异构体空间结构：

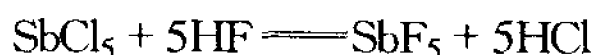


（5）因为假定 Pt—Cl 和 Pt—Br 键的强度相等，并且反应没有受到水解的干扰。所以 Cl^- 和 Br^- 做配体时配位几率是相同的。[$PtCl_2$(en)]：[$PtBr_2$(en)]：[PtBrCl(en)] = 1:1:2

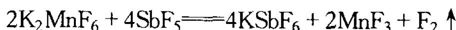
例4 F_2 是异常活泼的非金属单质，人们通常只能用电解法制被它。1986 年，化学家 Karl Chrite 首次用化学方法制得了 F_2，有关反应为：



$$4KMnO_4 + 4KF + 20HF = 4K_2MnF_6 + 10H_2O + 3O_2\uparrow$$



$SbCl_5 + 5HF = SbF_5 + 5HCl$



$2K_2MnF_6 + 4SbF_5 = 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2\uparrow$

问题：

(1)写出 Sb 基态原子的价电子构型

(2)画出 SbF_6^- 的立体结构，并指出中心原子的杂化。类型

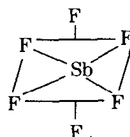
(3)推测向 HF 中加入五氟化锑晶体，HF 酸性如何变化？

(4)在五氟化锑晶体中，五氟化锑是以四聚体的形式存在的，请建议该四聚体的立体结构。



本题意在考察读者获取新信息，运用新信息及新旧知识联系的能力。

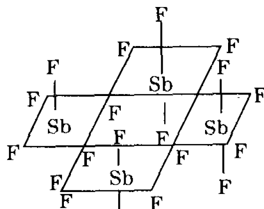
(1)锑为第五周期ⅤA 族元素，价电子构型为 $5s^25p^3$。

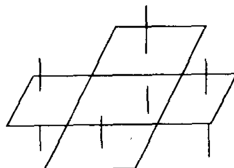


(2)在 SbF_6^- 中 Sb^{5+} 结合 6 个 F^-，因此必须利用 5d 空轨道形成 sp^3d^2 杂化轨道，立体结构为(正八面体)

(3)由题中所含信息，应得出 SbF_5 是一种强的路易斯酸，易于接受 F^-，形成稳定的配离子 SbF_6^-，所以：$2HF + SbF_5 \rightarrow H_2F + SbF_6^-$，即加入 SbF_5 后 HF 酸性增强。

(4)要认识 $(SbF_5)_4$ 的结构，就要搞清它为何形成四聚体，由上可知，SbF_5 形成 SbF_6^- 稳定，因此可以设想 SbF_5 可以利用其他 SbF_5 分子中的 F 形成六配位的结构(每个 SbF_6^- 有两个 F 被共用，即形成的八面体共用两个相邻的顶点)

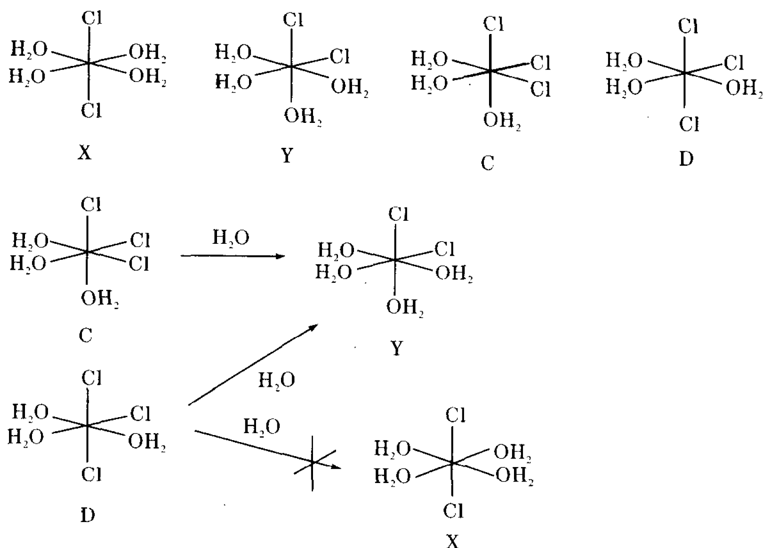




例5 六配位络合物 $RuCl_2(H_2O)_4^+$ 和 $RuCl_3(H_2O)_3$ 各有几个立体异构体？实验证实，后者的所有异构体经水解只转化成前者的某一种异构体 A。试画出 A 的结构，并从分析上述实验结构指出，配合物水解(取代)反应有什么规律？



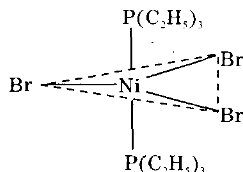
六配位络合物 $RuCl_2(H_2O)_4^+$ 和 $RuCl_3(H_2O)_3$ 立体异构体分别有顺式(Y)、反式(X)和面式(C)、经式(D)(如图所示)。

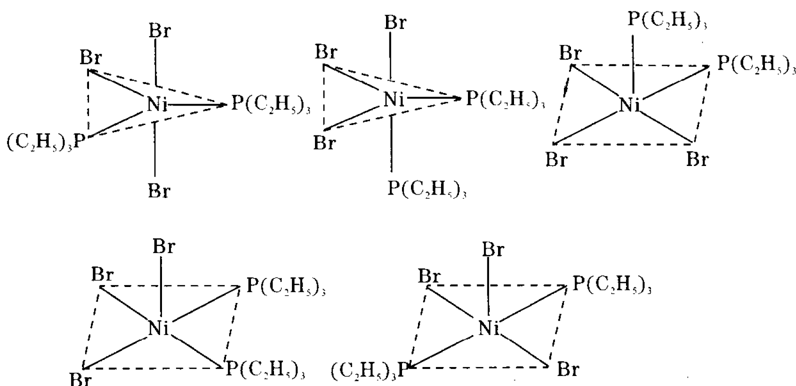


C 水解，无论哪个位置上的 X 被 H_2O 取代都得到 Y。D 水解似乎有两种可能，但题意指示只得到 Y，不能得到 X，说明对于 D 的水解，只发生在对位是 Cl 的 Cl 原子上，不发生在对位是 H_2O 的 Cl 原子上。由此可见，Y 是 A。查阅有关资料知：这种反应规律叫做"反位效应"。

例6 配合物 A 是 1986 年由 Jensen 合成的，它的化学式为 $Ni[P(C_2H_5)_3]_2Br_3$。化合物呈顺磁性，有极性，但难溶于水而易溶于苯，其苯溶液不导电。试画出配合物 A 所有可能的立体结构。若有对映体必须标明对应关系。

解答 配合物 A 易溶于苯且不导电，则 Br 和 $P(C_2H_5)_3$ 全部作为配体。Ni^{3+} 的外围电子构型为 $3d^7$，Br^- 和 $P(C_2H_5)_3$ 均为较弱配体，又因化合物呈顺磁性，因此 Ni^{3+} 采取 sp^3d 杂化，为外轨型。判断分子结构有无对映体，只需考察分子有无对称面或对称中心，若有则无对映体。A 共有五种可能结构，无对映体，如图所示。由于配合物有极性，右图的结构不符合题意。

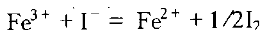




例7 解释 $Co(H_2O)_6^{2+}$、$Co(CN)_6^{3-}$、CoF_6^{4-}、$Fe(CN)_6^{3-}$ 及 FeO_4^{2-} 是稳定的，而 $CO(H_2O)_6^{3+}$、$CO(CN)_6^{4-}$、$CoBr_6^{4-}$、FeI_6^{3-} 及 $FeBr_6^{2+}$ 不稳定或不存在的原因。

解答 配离子能否稳定存在可从晶体场理论加以说明，同时应该考虑配体与中心离子是否发生氧化还原反应。在晶体场中，水是小分裂能的配体。CN^- 是大分裂能的配体。$Co^{2+}-d^7$、$Co^{3+}-d^6$ 为六配位八面体场对强场配体，如 CN^- 更易生成 $Co(CN)_6^{3-}$；弱场配体，如 H_2O 更易生成 $Co(H_2O)_6^{2+}$。CoF_6^{4-} 和 $CoBr_6^{4-}$，Br^- 半径大，所以其 $r_+/r_- < 0.414$，不能成八面体，$CoBr_4^{2-}$ 为四面体，再者 Br^- 比 F^- 易变形，当有 $4Br^-$ 时已能使中心离子满足电中性。

FeI_6^{3-} 因 Fe^{3+} 具有氧化性，与 I^- 将发生氧化还原反应

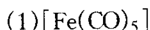


$FeBr_4^{2+}$ 不存在。Fe^{6+} 只能被具有大电负性、不易变形的小阴离子所稳定，如和 O^{2-} 成 FeO_4^{2-}。



知识迁移和能力形成

1. 命名下列配合物。









2. 只用氯离子和水做配体，写出符合下述条件的化学式。

(1)Ni^{2+}的八面体配合物，是一种非电解质。

(2)Ni^{2+}两个平面四方形配合物，具有和氯化钠相似的摩尔电导率。

3.具有下列化学式的配合物有几种非对映异构体？并画出其立体结构示意图。

(3)$MA_2B_2C_2$(八面体形)

(4)MA_2BC(四面体形)

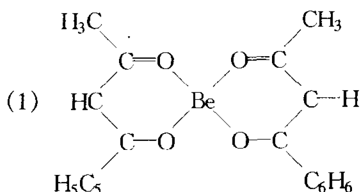
(5)MA_2BC(平面四方形)

4.已知SCN^-中的S和N都可以作为配位原子，形成桥键时既可以用两个配位原子也可以只用其中的一个配位原子。

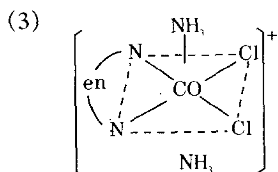
(6)已知化合物$[Cu(NH_3)_4(NCS)_2$具有八面体构型，有几种异构体？

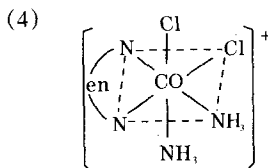
(7)配离子$[(H_3N)_4Ni(NCS)_2Cu(NH_3)_4]^{2+}$中的两个金属离子都取八面体配位，有几种异构体？

5.下列配合物有无旋光异构体？如果有，画出它们的旋光异构体的结构示意图。

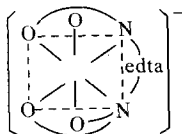
(1) 

(2)$[Cr(C_3O_4)_3]^{3-}$ ($C_3O_3^{2-}$)为双离配体，以两个O原子配位.)

(3) 

(4) 

(5)$[Ce(edta)]^-$(edta为六齿配体)



6.实验测得$Fe(CN)_6^{4-}$和$Co(NH_3)_6^{3+}$均为反磁性物质，其中心原子的杂化类型是什么？

7.试用18电子规则预测$Fe_3(CO)_{12}$里有没有Fe－Fe键？

8.1951年，两个研究小组独立发现了二茂铁。其制法之一为：环戊二烯在四氢呋

喃溶剂里和 NaOH 反应是一个质子酸碱反应，产物为 $Na[C_2H_5]$，其中 $[C_2H_5]^-$ 称为环戊二烯负离子；向该体系中添加 $FeCl_2(FeCl_3+Fe)$ 便得到一种橙色的稳定配合物 $Fe(C_2H_5)_2$，后者叫二茂铁，其结构为 Fe^{2+} 离子夹在两个平行的离子的 $C_2H_5^-$ 平面之间，为第一个被合成的"夹心饼干式"化合物。设二茂铁的配价键符合 EAN 规则，问：每个 $C_2H_5^-$ 提供几个电子去形成配价键？若按每提供一对电子为一个配价键，每个 $C_2H_5^-$ 离子以几个配价键和 Fe^{2+} 结合？

9. 用光谱实验数据通过理论计算得到 Co^{2+} 的电子成对能 $P=19100cm^{-1}$，在 H_2O 的八面体场的作用下 3d 电子的分裂能 $\Delta=9700\ cm^{-1}$，试预测 $Co(H_2O)_6^{2+}$ 的磁矩。

10. 将 $KCr(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 溶于水，溶液呈深蓝紫色，将该溶液加热，颜色转为鲜绿色。试设计一个定量分析实验证实颜色的变化是由于 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 离子转化为 $[Cr(H_2O)_4SO_4]^+$ 离子。

11. 铬的化学丰富多彩，实验结果长出乎人意料。将过量 30% 的 H_2O_2 加入 $(NH_4)_2CrO_4$ 的氨水溶液中，热至 50℃ 后冷却至 0℃，析出暗红色晶体 A。元素分析报告：A 含 Cr 31.1%，N 25.1%，H 5.4%。在极性溶剂中 A 不导电。红外图谱证实 A 有 N－H 键，且与游离氨分子键能相差不太大。还证实 A 中的铬原子周围有 7 个配位原子提供孤对电子与铬原子形成配位键，成五角锥构型。

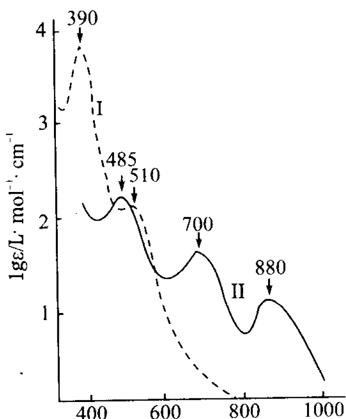
(1) 以上信息表明 A 的化学式为：__________，请画出 A 的可能结构式。

(2) A 中铬的氧化数是多少？

(3) 预期 A 最特征的化学性质是什么？

(4) 写出生成晶体 A 的化学反应方程式。

12. 在 315K 下，将某中性单齿配体 X 加到 $NiBr_2$ 的 CS_2 溶液中，反映产物是红色抗磁性配合物 A，化学式 $NiBr_2X_2$；冷却至室温，A 转变成化学式相同的绿色配合物 B，测得 B 的磁矩为 3.20B. M.。若将 B 溶解在氯仿中，得到一微带红色的绿色溶液，测得配合物 B 在氯仿中的磁矩为 2.69B. M.。下图为配合物 A、B 的吸收光谱。



(1) 画出 A 和 B 可能存在的所有几何异构体

(2) 指出谱图中曲线 Ⅰ 和 Ⅱ 分别属于哪

一个配合物，说明原因。

(3)谱图中哪些吸收峰与 A 和 B 的颜色对应？

(4)说明异构体 B 在氯仿中的颜色和磁矩变化的原因。

(5)如果选用波长为 510nm 的单色光照射 A，A 呈什么颜色？

13. 某配合物的组成为 $CoCl_3(en)_2H_2O$（en 为乙二胺 $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ 的缩写）。取此配合物 83.5mg 溶于水，再倾入氢型阳离子交换树脂柱中，溶液中的阳离子可将树脂中的 H^+ 交换出来。交换出的 H^+ 用 0.0500mol/LNaOH 溶液 11.0mL 恰好中和。

(1)推导此配合物的结构式。

(2)画出它可能存在的异构体。

[已知原子量数据：Co(58.9)、Cl(35.5)、N(14.0)、H(1.0)、O(16.0)、C(12.0)]

14. 为合成某些铬的配位化合物，进行如下的反应：(a)新制备的 $CrBr_2$ 加入溶有 2-2′-联吡啶（缩写为 dipy），（分子量为 156.18）的稀 HCl 溶液，得到黑色晶体 A，A 的质量百分组成为：N(11.0)、Br(21.0)、Cr(6.9)；磁矩 $\mu=3.27$B.M.；(b)A 中加入 5%的 $HClO_4$ 溶液，在空气中摇动，得到黄色晶体沉淀 B，B 的磁矩 $\mu=3.76$B.M.；(c)在惰性气氛中，将 A 溶解在无空气的并含有过量 NH_4ClO_4 的蒸馏水中，加镁粉，得到深蓝色的化合物 C，C 的磁矩 $\mu=2.05$B.M.。试回答：

(1)写出化合物 A、B、C 的化学式及配离子的结构式。

(2)化合物 A、B、C 中 Cr 离子的外围轨道排布式及所取的杂化轨道类型。

(3)简要解释它们的磁性数据。

第六章 化学热力学初步

竞赛要求

初赛要求:没做具体要求

决赛要求:化学热力学基础。热力学能(内能)、焓、热容、自由能和熵的概念。生成焓、生成自由能、标准熵及有关计算。自由能与反应的方向性。吉布斯-亥姆霍兹方程及其应用。

知识精讲和能力培养

一、绪论

焦耳[英]约在1850年建立了能量守恒定律——热力学第一定律;开尔文[英]和克劳修斯[德]分别于1848年和1850年建立了热力学第二定律;两大定律是人类经验的总结,有着牢固的实验基础,两大定律组成一个完整系统的热力学。20世纪初又建立了热力学第三定律,它是一个理论定律。

1 热力学的目的和内容

热力学是研究热和其他形式能量之间的转化关系,包括当体系变化时所引起的这些物理量的变化或反之。

化学热力学是利用热力学基本原理来研究化学现象以及和化学有关的物理现象。具体来说,利用第一定律,解决变化中的热效应;利用第二定律,解决变化的方向和限度,以及相平衡和化学平衡;第三定律,阐明了规定熵的数值。

2 化学热力学研究对象

化学热力学研究的对象为大数量分子的集合体,所得出的结论具有理论意义,且只能反应分子集合体的平均行为,不适合分子的个体行为。它在研究时不考虑物质的微观结构和反应机理。

比如:根据化学热力学理论,常温下,氢气和氧气可以化合生成水,但实际上,二者在常温下是不反应的。这就提示我们可以使用催化剂或其他手段,完成上述反应(若热力学计算,氢气和氧气不可能常温下化合,那再去研究就毫无意义了)。也就是说,热力学之解决反应的可能性问题,至于如何去实现,还需要其他知识。

同时,热力学无时间概念。

3 基本概念

(1)体系

体系是指划出的研究对象,根据与环境有无能量传递和物质交换,可将体系分为孤立体系、封闭体系、敞开体系。

孤立体系指与环境既无能量传递,又无物质交换的体系;封闭体系指与环境有能量传递,但无物质交换的体系;敞开体系指与环境既有能量传递,又有物质交换的体系。

(2)环境

体系之外,但与体系密切相关,能对体系产生影响的部分。

(3)状态和状态函数

状态:体系的性质不再变化,具体的讲,体系内各部分的温度、压强相等;组成和数量不再变化,达到化学平衡的状态

状态函数:决定于物质状态的物理量,只与体系所处状态有关,而与变化途径无关。状态一定,状态函数一定,状态改变,状态函数也随之变化,但变化量只与始态、终态有关。

如内能、压强、温度、体积等,但要注意,状态函数之间并不是孤立的,如理想气体的压强(p)、温度(T)、体积(V)之间有 $pV=nRT$ 关系。

功(W)不是状态函数,热(Q)也不是,它们与变化途径有关。

二、热力学第一定律

1 可逆过程

体系由一种状态改变到另一种状态的过程,若体系和环境都完全复原,这一过程即可称为可逆过程。

如:理想气体等温条件下无数次等外压膨胀,'此时对外做功最多($W=nRT\ln V_2/V_1$);液体在其沸点时蒸发,固体在其熔点时熔化;化学反应通过适当的安排也可使之在可逆情况下进行,例如在473K时,$2Ag_2O(s)=4Ag(s)+O_2(g)$的分解压为137.8kPa,当氧的分压维持137.8kPa时,分解过程就能在可逆情况下进行。

可逆过程是一种理想过程,是一种科学的抽象,客观世界中并不真正存在可逆过程,实际过程只能无限的趋近于它。

2 热力学第一定律

设想一过程由状态1到状态2,体系从环境吸入热 Q,对环境做功 W,则体系内能的变化是 $\Delta U=U_2-U_1=Q-W$

其中体系放热用正号,吸热用负号;体系对外做功用正号,环境对体系做功用

负号。

内能 U:(1)状态函数(2)与物质的多少成正比,确切值不可知(3)一定量的理想气体,内能只与温度有关

3 焓和焓变

功 W 分体积功(We)和其他功(W_f),现在只研究其他功为零问题。

$\Delta U = Q - W$　其中 W 为体积功 $W = p_{外}\Delta V$

若为等容过程,则 $W = 0, \Delta U = Q_v$

即无其他功的体系内能变化等于等容过程中的热,当然,对于化学反应体系,等于等容热效应。

若为等压变化过程,$p_1 = p_2 = p_{外}$

$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$　$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

定义 $H = U + pV$　H 为新的状态函数,称为焓则 $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

即无其他功的体系焓变等于等压过程中的热。当然,对于化学反应体系,等于等压热效应。

关于焓注意以下几点:

(1)焓同内能一样,为状态函数,具有能量单位,确切值不可知,但焓变可由 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ 求得

(2)焓没有明确的物理意义,只是为了方便而定义的。

(3)一定量的理想气体,焓只与温度有关

4 热容

对封闭体系加热时,设从环境吸进热量 Q,体系的温度从 T_1 升高到 T_2,则定义平均热容为

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

若上述过程为等压条件下的变化,则称为等压热容(C_P),若上述过程为等容条件下的变化,则称为等容热容(C_V)。

$Q_V = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$　$Q_P = \Delta H = C_P(T_2 - T_1)$

若定义 $C_{V,m}$ 为等容摩尔热容,$C_{P,m}$ 为等压摩尔热容,则

$Q_V = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$　$Q_P = \Delta H = C_{P,m}(T_2 - T_1)$

对于理想单原子气体,有 $C_{V,m} = 3/2nR$　$C_{P,m} = 5/2R$

5 热化学

当体系发生了变化之后,使反应产物的温度回到反应前始态的温度,体系放出或吸收的热量,就称作该反应的热效应。

化学反应分为等容热效应 $\Delta_r U$ 和等压热效应 $\Delta_r H$，由前所述，可知

$\Delta_r U = Q_V \quad \Delta_r H = Q_P$

通常所为热效应，如不加说明，都是指等压下的热效应。

$\Delta_r U$ 和 $\Delta_r H$ 之间有： $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$ （Δn 为反应前后气体物质的量之差）

对于 1mol 反应，则有 $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta \nu RT$ （$\Delta \nu$ 为化学反应方程式中气体产物前系数和与气体反应物前系数和之差）

例如：测得 298K 时，$SO_2(g)$ 氧化为 $SO_3(g)$ $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$

$Qv = -141.75kJ/mol$，计算该反应的 Q_P。

解：$Q_P = Qv + \Delta \nu RT = -141.75 + (-1) \times 8.314 \times 198 \times 10^{-3} = -144.2kJ/mol$

思考：为什么是上述反应的 $Q_P > Qv$？

热化学方程式

表明化学反应所放出或吸收的热量的化学方程式，叫做热化学方程式。

如：$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g); \Delta_r H_m^\theta(298K) = -184.6kJ/mol$ 表示：在 298K，$1.01 \times 10^5 Pa$ 下，1molH_2 与 1mol Cl_2 完全反应生成 2molHCl 时，放出 184.6kJ 的热量。

说明：(1)热化学方程式中，各物质前的系数只能表示物质的量，故系数可用分数，也可加倍；(2)必须注明物质的状态，因为不同状态时，热量的值不同。

如：$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l); \Delta_r H_m^\theta(298K) = -286kJ/mol$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g); \Delta_r H_m^\theta(298K) = -242kJ/mol$

$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g); \Delta_r H_m^\theta(298K) = -484kJ/mol$

赫斯定律

不管一个化学反应是一步完成，还是几步完成，总反应的 $\Delta_r H$(或 $\Delta_r U$)等与各分步反应 $\Delta_r H$(或 $\Delta_r U$)之和。

例如：已知 $2Cu(s) + O_2(g) = 2CuO(s); \Delta_r H^\circ{}_m(298K) = -314kJ/mol$ (1)

$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(s); \Delta_r H^\circ{}_m(298K) = -169kJ/mol$ (2)

$Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = 2CuO(s); \Delta_r H_m^\theta(298K) = -145kJ/mol$ (3)

反应(1)可看作分两步完成((2)+(3))，则有 $-314 = (-169) + (-145)$

说明：因为起始状态与终了状态相同，而焓为状态函数，故焓变相同。

化学反应标准摩尔焓变($\Delta_r H_m^\theta$)的计算

(1)利用标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)求算

化学反应千千万,每一反应的 $\Delta_r H_m^\theta$(TK)不可能一一列出。虽等温等压下化学反应的热效应 $\Delta_r H$ 等于产物焓的总和与反应物焓总和之差,但焓的绝对值不可求。工具书可查到许多物质的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$),那标准摩尔生成焓是什么,如何利用它求化学反应的标准摩尔焓变?

标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$):在标准压力(1.01×10^5Pa)和 TK 下,由稳定态单质合成 1mol 化合物的焓变,叫做该物质在 TK 时的标准摩尔生成焓。

如:298.15K 时,$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g)$;$\Delta_r H_m^\theta(298.15K) = -92.31kJ/mol$,则 HCl 的 $\Delta_f H_m^\theta(298.15K) = -92.31kJ/mol$

说明:

①稳定态单质,如 N_2、C(金刚石)、白磷、氧气(不是臭氧),且它们的 $\Delta_f H_m^\theta$ 等于 0;

②标准摩尔生成焓未定义温度,故每种物质应有无限多个 $\Delta_f H_m^\theta$,但在一定温度范围内差距不大,工具书中所列为 298.15K 时物质的 $\Delta_f H_m^\theta$;

③利用物质的标准摩尔生成焓求反应的 $\Delta_r H_m^\theta$

任何反应的标准摩尔焓变等于生成物的标准生成焓之和与反应物的标准生成焓之和的差。

例如:辛烷(C_8H_{18})是汽油的主要成分,它的燃烧反应如下,试计算 100 克辛烷燃烧释放出的热量。



$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g)$$

解:先由 298 K 的标准摩尔生成焓计算标准摩尔焓变。

$$\Delta_r H_m^\theta(298K)$$
$$= 8\Delta_f H_m^\theta(CO_2) + 9\Delta_f H_m^\theta(H_2O) - \Delta_f H_m^\theta(C_8H_{18}) - 12.5\Delta_f H_m^\theta(O_2)$$
$$= 8 \times (-394) + 9 \times (-286) - (-208) - 0 = -5518kJ/mol$$

(2)利用键焓求算

键焓:温度 T,标准压力下,气态分子断开 1mol 化学键的焓变。

如:$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$;$\Delta_r H_m^\theta = 502kJ/mol$

$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g)$;$\Delta_r H_m^\theta = 426kJ/mol$

则 O-H 键焓 $= \frac{502 + 426}{2} = 464kJ/mol$

注意:键焓的值不是太准确,一般情况下是平均值。

任何反应的标准摩尔焓变等于反应物的键焓之和与生成物的键焓之和的差。

(3)利用燃烧焓(标准摩尔燃烧焓)求算

燃烧焓:温度 T,标准压力下,1mol 有机物完全燃烧时所放出的热量。

注:$C \longrightarrow CO_2(g)$　$H \longrightarrow H_2O(g)$　$S \longrightarrow SO_2(g)$　$N \longrightarrow N_2(g)$　$Cl \longrightarrow HCl(g)$

任何反应的标准摩尔焓变等于反应物的燃烧焓之和与燃烧焓之和的差。

3 反应热与温度的关系(基尔霍夫定律)

化学反应在不同温度下反应的焓变的值是不一样的,但在一定范围内值相差不大,如例 2。

二、热力学第二定律

1 自发过程

指自动发生,无需外力即可发生的变化。如:气体的真空膨胀;气体混合;传热;NaCl 溶于水;锌与硫酸铜溶液反应等逆过程不会自动发生。

自发过程都是不可逆的,注意不是不能进行。

2 热力学第二定律

克劳修斯表述:不可能把热从低温物体传到高温物体,而不引起其他变化。

开尔文表述:不可能从单一热源取出热使之完全变为功,而不发生其他的变化。

3 熵(S)

热力学第二定律引入一个新的状态函数——熵。

微观角度:可以认为熵是物质混乱度的定量表示。

$S = k\ln\Omega$　　k 波尔兹曼常数　$k = R/N_A$

Ω　　微观状态数

例如:设有四个小球 a、b、c、d,今与将其分装在两个体积相同的盒子中(盒 1、盒 2)可有下列几种分配方式:

分配方式	分配的微观数
(4,0)	$C_4^4 = 1$
(3,1)	$C_4^3 = 4$
(2,2)	$C_4^2 = 6$
(1,3)	$C_4^1 = 4$
(0,4)	$C_4^0 = 1$

总的微观状态数是 16 种。由于小球的无规则运动,每一种微态出现的概率是相同的,但是不同类型分不出现的概率却不一样,其中均匀分布类型即(2,2)分

不的概率最大。可以想见，若开始时分子集中在盒子的一边，则抽去隔板后，分子变迅速扩散而占据整个容器，成为最混乱的分布（即均匀的分布）而达到平衡状态。

宏观方面：经典的热力学第二定律并未定义熵的直接概念，只是给出熵变的表达式

$\Delta S=\int\frac{dQ_r}{T}$ 或 $dS=\frac{\delta Q_r}{T}$　其中：Q_r 为可逆过程的热量；T 为环境温度。

即体系的熵变等于可逆过程所吸收的热量除以温度。

关于熵注意以下几点：

(1)熵为状态函数，单位 J/K

(2)查表可得物质在 298.15K，101.325kPa 时的标准摩尔熵 S_m^θ(298.15K)

(3)物质的熵是绝对值，这一点不同于焓和内能

(4)任何理想晶体在绝对零度时，熵都等于 0，故理论上根据上式可求出物质在某状态的熵

物质的熵的规律：

(1)同一物质气态的 S_m^θ 总是大于其液态的 S_m^θ，液态的大于固态的，因为微粒的运动自由程度是气态大于液态，液态大于固态的。

(2)同类物质摩尔质量越大，S_m^θ 值越大，因为原子数、电子数越多，微观状态数目也越多，熵值就越大。

(3)气态多原子分子的 S_m^θ 值比单原子大，因为原子数多，微观状态数目也多。

(4)摩尔质量相同的不同物质，结构越复杂，S_m^θ 值越大。

(5)同一物质熵值随温度的升高增大。

(6)压力对固态、液态物质的熵值影响较小。

4 克劳修斯不等式与熵增加原理

$\Delta S=\int\frac{dQr}{T}>\int\frac{dQ_{i_r}}{T}$ 或 $dS=\frac{\delta Q_r}{T}>\frac{\delta Qr}{T}$ T 为环境温度

总之：$\Delta S\geqslant\int\frac{dQr}{T}$（>代表不可逆　=表示可逆）

对于绝热体系，$Q=0$，故 $\Delta S\geqslant0$ 或 $dS\geqslant0$，所以可以用上式来判断绝热条件下某过程是可逆还是不可逆。

对于隔离体系，也必然有 $\Delta S\geqslant0$ 或 $dS\geqslant0$，即一个隔离体系的熵不会减少。对于隔离体系来说，若体系发生不可逆变化，则必是自发的，而若可逆，则必达平衡。但是由于通常体系都与环境有着相互的联系，如果把与体系密切有关的部分（环境）包括在一起，当作一个隔离体系，则应有

$\Delta S_{隔离}=\Delta S_{体系}+\Delta S_{环境}\geqslant0$

5 ΔS 的求算

(1)绝热可逆过程 $\Delta S=0$

(2)等温过程

理想气体在等温膨胀(或压缩)

$$\Delta S=\left(\frac{Q}{T}\right)_r=\frac{W_{max}}{T}=\frac{nRTln\frac{V_2}{V_1}}{T}=nRTln\frac{V_2}{V_1}$$

(3)非等温过程

等容过程 $\Delta S=\int\frac{C_VdT}{T}=C_Vln\frac{T_2}{T_1}$(若 C_V为常数)

等压过程 $\Delta S=\int\frac{C_pdT}{T}=Cpln\frac{T_2}{T_1}$(若 C_V为常数)

若 1mol 理想气体从状态 A(p_1 V_1 T_1)改变到状态 B(P_2 V_2 T_2)的熵变,可以有两种不同的可逆过程求得,所得结果相同。

途径 1:使体系先经过等温过程到 C(p' V_2 T_1),再经等容过程到 B

$$\Delta S=nRTln\frac{V_2}{V_1}+C_Vln\frac{T_2}{T_1}$$

途径 2:使体系先经过等温过程到 D($_p2$ V' T_1),再在经等压过程到 B

$$\Delta S=nRTln\frac{p_2}{p_1}+C_Vln\frac{T_2}{T_1}$$

(4)化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_rS_m^\theta$(TK)的计算

化学反应的标准摩尔熵变等于生成物的标准摩尔熵之和与反应物的标准摩尔熵之和的差。

注意:①凡气体计量系数增加的反应,$\Delta_rS_m^\theta$(TK)都是正值;而气体计量系数减少的反应,$\Delta_rS_m^\theta$(TK)都是负值(这是因为气体的熵比液体、固体的大的多);而气体计量系数不变的反应,$\Delta_rS_m^\theta$(TK)很小。对于没有气体参加的反应,一般规律是反应中物质计量系数增加,$\Delta_rS_m^\theta$(TK)为正值

②凡涉及气体计量系数变化的反应,压力对熵变有明显影响,所以压力条件必须指出。

③温度对化学反应熵变的影响不大,因为物质的熵虽随温度升高而增大,但当温度升高时,生成物和反应物的熵都随之增大,故反应的熵变随温度的变化就很小。故在一定温度范围内,可忽略温度对反应熵变的影响,如例 6。

6 吉布斯自由能(G)

研究许多化学反应发现,放热反应大部分都能自发进行,曾经在一段时间内作为化学反应能否发生的标准。但是有些吸热反应也能进行,如 $Ba(OH)\cdot 8H_2O$

与 NH_4SCN 两种固体的反应。故化学反应的自发性与反应的 Δ_rH 和 Δ_rS 都有关系，只有把这两种因素综合考虑，才能做出正确的结论。吉布斯自由能(G)是一种包含 H 和 S 的一种热力学函数，体系的吉布斯自由能变化 Δ_rG 可以用来判断等温等压条件下化学反应的自发性，而且不用再考虑环境因素，只考虑体系就可以了。

定义 $G=H-TS$　G 是一种状态函数，没有确切的物理意义，单位 kJ

根据以上定义，等温变化过程的吉布斯自由能变化

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

注意：

(1)ΔG 的物理意义：$W_{其他功}\leqslant-\Delta G$(< 表示不可逆过程，= 表示可逆过程)，所以 $-\Delta G$ 表示在等温等压下体系所能做的最大非体积功，如可逆电池中，其他功即为电功，则有 $-\Delta rG=nEF$，n 为电池反应中电子的物质的量，E 为电池的电动势，F 为法拉第常数(约为 96500C/mol)

(2)若体系在等温等压且不作其他功的条件下 $\Delta G\leqslant0$，对于化学反应

$\Delta G<0$，该反应能自发进行

$\Delta G=0$，该反应处于平衡状态

$\Delta G>0$，该反应不能自发进行

化学反应中标准摩尔吉布斯自由能变(ΔrG_m^θ)的计算

(1)化学反应 ΔrG_m^θ(298K)的计算

可以由物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_fG_m^\theta$(TK)计算。

标准摩尔生成吉布斯自由能：在标准压力(1.01×10^5Pa)和 TK 下，由稳定态单质合成 1mol 化合物的吉布斯自由能变，叫做该物质在 TK 时的标准摩尔生成吉布斯自由能。

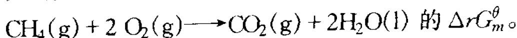
注意：①标准摩尔生成吉布斯自由能未定义温度，故每种物质应有无限多个 $\Delta_fG_m^\theta$，工具书中所列为 298.15K 时物质的 $\Delta_fG_m^\theta$；

②稳定态单质的标准摩尔生成吉布斯自由能都等于 0。

对于有离子参加的反应，规定 H^+($aq, m_{H^+}=1$mol/kg)的摩尔生成吉布斯自由能等于零。

任何反应的标准摩尔吉布斯自由能变等于生成物的标准生成摩尔吉布斯自由能之和与反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能之和的差。

如：标准压力(1.01×10^5Pa)和 298K 时，反应



$CH_4(g)+2O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ 的 ΔrG_m^θ。

解：查表得 CH_4、O_2、CO_2、和 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_fG_m^\theta$(298.15K)

$\Delta_r G_m^\theta(298.15K) = \Delta_f G_m^\theta(CO_2) + 2\Delta_f G_m^\theta(H_2O) - \Delta_f G_m^\theta(CH_4) - 2\Delta_f G_m^\theta(O_2)$

$= -394.4 + 2\times(-237.2) - (-50.8) - 0 = -818.0kJ/mol$

(2)化学反应 $\Delta rG_m^\theta(TK)$的计算

由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知 $\Delta rG_{m0}^\theta(TK) = \Delta rH_m^\theta(TK) - T\Delta rS_m^\theta(TK)$

由于一定温度范围内,可忽略温度对反应焓变和反应熵变的影响,故上式可近似为

$\Delta rG_m^\theta(TK) = \Delta rH_m^\theta(298K) - T\Delta rS_m^\theta(298K)$。

例如:反应 $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$在 1000K 时的 ΔrG_m^θ。

解:$\Delta rH_m^\theta(1000K) \approx \Delta rH_m^\theta(298K) = 178.29kJ/mol$

$\Delta rS_m^\theta(1000K) \approx \Delta rS_m^\theta(298K) = 106.49J/mol$

$\Delta rG_m^\theta(1000K) = \Delta rH_m^\theta(298K) - T\Delta rS_m^\theta(298K) = 71.8kJ/mol > 0$

故标准状态,1000K 时 $CaCO_3$不能分解。

(3)化学反应 $\Delta rG_m(TK)$的计算——范霍夫等温式

$\Delta rG_m^\theta(TK)$代表在温度 TK,标准状态(1.01×10^5Pa)的吉布斯自由能变,即反应物和生成物都处于标态,但实际体系中各物质不可能都处于标准状态,所以用 $\Delta rG^\circ{}_m(TK)$作为反应自发性的判断是有局限的。在标准状态下不能自发,不一定在非标态不能自发,大多数反应在非标态下进行,因此具有普遍适用意义的判据是 $\Delta rG_m(TK)$,那么,$\Delta rG_m(TK)$如何求算?

对于反应:$mA(g) + nB(g) = qC(g)$

$$\Delta rG_m(TK) = \Delta rG^\circ{}_m(TK) + RTln\frac{(P_C/P^\theta)^q}{(P_A/P^\theta)^m(P_B/P^\theta)^n}$$

其中 p/p^θ 叫做标准压力,它是无量纲的。p^θ 为标准压力(1.01×10^5Pa)

某反应 $A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$,已知 $\Delta rG_m^\theta(298K) = 40kJ/mol$

判断 298K 时,C 的压力为 1Pa 时,该反应能否自发?

解:$\Delta rG_m(298K) = \Delta rG^\circ{}_m(298K) + 298\times8.314ln\frac{1}{101325} = 12kJ/mol > 0$

故不能自发。

8 化学反应方向的判断

(1)用 $\Delta rG_m(TK)$判断

化学反应大多是在等温等压不做其他功的条件下进行的,所以也可以根据化学反应的 ΔrG_m大小来判断化学反应的方向。

$\Delta rG < 0$,该反应能自发进行

$\Delta rG = 0$,该反应处于平衡状态

$\Delta rG>0$,该反应不能自发进行

①因为在等温等压下 $\Delta rG_m(\text{TK})=\Delta r\ H_m(\text{TK})-T\Delta rS_m(\text{TK})$,所以 $\Delta rG_m(\text{TK})$依赖于焓和熵两个状态函数的变化。

①热、熵增反应,任何温度下 $\Delta rG<0$,反应自发向正方向进行;

②放热、熵减反应,温度低时,反应自发向正方向进行,温度高时,反应不能自发向正方向进行;

③吸热、熵增反应,温度高时,反应自发向正方向进行,温度低时,反应不能自发向正方向进行;

④吸热、熵减反应,任何温度下 $\Delta rG>0$,反应不能自发向正方向进行,其逆反应能自发进行。

(2)用 $\Delta rG_m^\theta(\text{TK})$做近似判断

严格来说,$\Delta rG_m^\theta(\text{TK})$只能用来判断反应物和生成物都处于标态时,反应自发性的判断的依据。

对于反应:$m\text{A(g)}+n\text{B(g)}=q\text{C(g)}$

$$\Delta rG_m(\text{TK})=\Delta rG_m^\theta(\text{TK})+RTln\frac{(P_C/P^\circ)^q}{(P_A/P^\theta)^m(P_B/P^\theta)^n}$$

上式中,$RTln\dfrac{(P_C/P^\theta)^q}{(P_A/P^\theta)^m(P_B/P^\theta)^n}$的值一般不大,因此可以根据 $\Delta rG_m^\theta(\text{TK})$的值对反应方向作近似判断。一般

①$\Delta rG^\theta<-40\text{kJ/mol}$,可以认为反应限度很大,能自发进行;

②$\Delta rG\theta>40\text{kJ/mol}$,可以认为反应限度很小,不能自发进;

③$-40\ \text{kJ/mol}<\Delta rG\theta<40\ \text{kJ/mol}$,需结合反应条件进行具体分析。

9 单组分体系的两相平衡

对任何纯物质的两相平衡体系都有$\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{\Delta H}{T\Delta V}$(克拉伯龙方程)

对液——固两相平衡为$\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fup}}V}$

对气——液两相平衡为$\dfrac{\text{d}p}{\text{d}T}==\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$

若忽略液体体积,且假定蒸气为理想气体,则

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V(\text{g})}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}\left(\dfrac{nRT}{P}\right)}$$

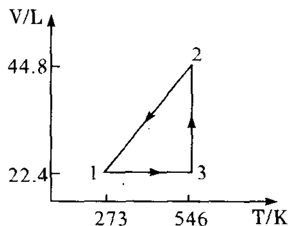
即$\dfrac{dln}{dT}=\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$ 积分可得 $ln\dfrac{p_2}{p_1}=-\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)\Delta_{\text{vap}}H_m$ 为液体的摩尔蒸发热

（克劳修斯—克拉伯龙方程）



典型例题解析

例1 1mol 单原子理想气体经过 A、B、C 三步，从态 1 经态 2，态 3 又回到态 1，设均为可逆过程，已知该气体的 $C_{v}, m=\frac{3}{2}R$，试填空。



状态	P/Pa	V/L	T/K
1		22.4	273
2		22.4	546
3		44.8	546

步骤	过程名称	Q/J	W/J	ΔU	ΔH
A					
B					
C					

解答

状态	P/Pa	V/L	T/K
1	101325	22.4	273
2	2×101325	22.4	546
3	101325	44.8	546

步骤	过程名称	Q/J	W/J	ΔU	ΔH
A	等容（升温）	3405	0	3405	5675
B	等温（膨胀）	3147	3147	0	0
C	等压（压缩降温）	−5675	−2270	−3405	−5675
总过程		877	877	0	0

例2 查表求 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\theta(298K)$；若已知各物质在 20－60℃间 Cp, m 分别为：$CaCO_3(s)$ 110.4 J/mol·K $CaO(s)$ 53.1J/mol·K $CO_2(g)$ 30.6 J/mol·K 求 $\Delta_r H_m^\theta(873K)$。

解答 $\Delta_r H_m^\theta(298K) = \Delta_f H_m^\theta(CaO) + \Delta_f H_m^\theta(CO_2) - \Delta_f H_m^\theta(CaCO_3) = -634.9 + (-393.5) - (-1207.8) = 179.4kJ/mol$

$\Delta_r C_P = 53.1 + 30.6 - 110.4 = -26.7\ J/mol\cdot K$

$\Delta_r H_m^\theta(873K) = \Delta_r H_m^\theta(298K) + \Delta_r C_P(873K - 298K) = 179.4kJ/mol - 26.7\times 10^{-3}kJ/mol\cdot K = 164.1\ kJ/mol$

由此来看，化学反应在不同温度下进行，$\Delta_r H^\circ{}_m$ 的值不同，但相差不大，在一定的温度范围内，可以认为不变。

例3 1mol $H_2O(l)$ 在标准压力 P^θ 下，使与 373.2K 的大热源接触而蒸发为水蒸气，吸热 40620J，求相变过程的熵变。

解答 上述过程可以认为是可逆过程，故

$$\Delta S_{体系} = \left(\frac{Q}{T}\right)\quad r = \frac{40620J}{373.2K} = 108.8J/K$$

例4 1 mol 理想气体在等温下体积增加到 10 倍，求体系的熵变：(1)设为可逆过程、(2)设为真空膨胀过程。

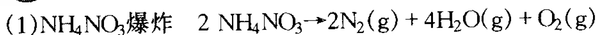
解答 (1) $\Delta S_{体系} = \left(\frac{Q}{T}\right)_r = \frac{W_{max}}{T} = \frac{nRTln\frac{V_2}{V_1}T}{} = nRln\frac{10}{1} = 19.14\ J/K$

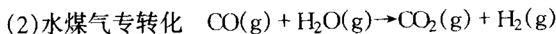
(2)由于熵是状态函数，所以在真空膨胀过程中，体系的熵变仍是 19.14J/K。由于在自由膨胀过程中不吸热，环境没有熵变。所以，

$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{体系} = 19.14J/K > 0$

所以过程(2)式不可逆过程，可以自动发生。

例5 估计下列各变化过程是熵增还是熵减。


(1)NH_4NO_3爆炸 $2NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$


(2)水煤气专转化 $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$


(3)臭氧生成 $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$

解答 (1)NH_4NO_3爆炸后，气体体积急剧增大，熵增

(2)水煤气转化过程气体体积未发生变化，估计熵变很小

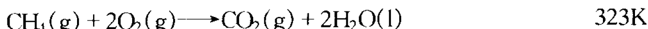
(3)生成臭氧后,气体体积减小,熵增

例6 求反应 $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ 的 $\Delta_r S_m^\theta(298K)$ 和 $\Delta_r S_m^\theta(323K)$。

已知:

物质	$S^\circ_m(298K)$	Cp, m
CH_4	188J/mol·K	35.31J/mol·K
O_2	205.14J/mol·K	29.35J/mol·K
CO_2	213.17J/mol·K	37.1J/mol·K
H_2O	69.91J/mol·K	75.29J/mol·K

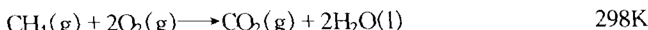
解答 $\Delta_r S_m^\theta(298K) = 213.17 + 2\times 69.91 - 188 - 2\times 205.14 = -244.76$ J/mol·K



$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ 323K



$\uparrow \Delta S_m^\theta(1)$ $\downarrow \Delta S_m^\theta(2)$



$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ 298K

$$\Delta_r S_m(323K) = \Delta_r S_m^\theta(298K) - \Delta S_m^\theta(1) - \Delta S_m^\theta(2)$$

$$= 244.76 - (1\times 35.31\ln\frac{323}{298} + 2\times 29.35\ln\frac{323}{298}) - (1\times 37.1\ln\frac{298}{323} + 2\times 75.29\ln\frac{298}{323})$$

$$= -237.22 \text{ J/mol·K}$$

由此来看,化学反应在不同温度下进行,$\Delta_r S_m^\theta$的值不同,但相差不大,在一定的温度范围内,可以认为不变。

例7 白云石的化学式为 $CaCO_3\cdot MgCO_3$,其性质可以看成是 $CaCO_3$和 $MgCO_3$ 的混合物。遇热白云石分解放出 CO_2,试用热力学数据判断,在 600K 和 1200K 时分解产物是什么?

解答 遇热白云石分解反应为



$MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2(g)$ (1)



$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ (2)

$\Delta_r H_m^\theta(1) = \Delta_f H_m^\theta(MgO) + \Delta_f H_m^\theta(CO_2) - \Delta_f H_m^\theta(MgCO_3) = -106.6 + (-393.5) - (-1095.8) = 100.7$kJ/mol

$\Delta_r S_m^\theta(1) = S_m^\theta(MgO) + S_m^\theta(CO_2) - S_m^\theta(MgCO_3) = 27.0 + 213.8 - 65.7 =$

175.1J/mol·K

则 $T_{转} = \dfrac{100.7 \times 1000}{175.1} = 575K$

同理 $\Delta_r H_m^\theta(2) = 179.4kJ/mol$　$\Delta_r S_m^\theta(2) = 163.9\ J/mol \cdot K$

$T_{转} = \dfrac{1179.4 \times 1000}{163.9} = 1094.5K$

故600K时，只有 $MgCO_3$ 分解，所以分解产物为 MgO 和 CO_2；1200K时，$CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 都分解，所以分解产物为 MgO、CaO 和 CO_2。

例8 合成氨反应　$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 当各种气体的分压力均为 P^θ，温度为 298.15 K 时，$\Delta rH_m^\theta(298.15\ K) = -92.22\ kJ/mol$，$\Delta rG_m^\theta(298.15K) = -33.0kJ/mol$。

求在 1000 K 时 $\Delta rH^\circ{}_m(1000\ K)$。(只假设 ΔrH_m^θ 与温度无关)

解答 若 ΔrH_m^θ 与温度无关，则有 $\dfrac{\Delta rG_m^\theta(T_2)}{T_2} - \dfrac{\Delta rG_m^\theta(T_1)}{T_1} = \Delta rH_m^\theta(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1})$.

代入数据　$\dfrac{\Delta rG_m^\theta(1000K)}{1000K} - \dfrac{\Delta rG_m^\theta(298.15K)}{298.15}$

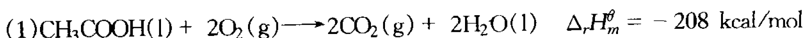
$= \Delta_r H_m^\theta \left(\dfrac{1}{1000} - \dfrac{1}{298.15}\right) \Delta_r G_m^\theta(1000\ K) = 106.40\ kJ/mol$

可见，在标况下，1000 K 时合成氨反应不能进行。

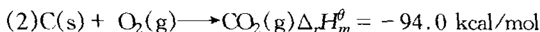


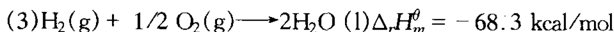
知识迁移和能力形成

1. 1mol 苯在 80℃、101325 Pa(沸点)下蒸发，气化热 $30808J \cdot mol^{-1}$，计算此过程 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG。
2. 将置于室内的一电冰箱的箱门打开，使其致冷机运转，能否降低全室温度？设该机在 0 ℃ 与室温(25℃)作理想可逆循环每小时能冻出 1kg 的冰，如房间的总热容为 $150kJ \cdot K^{-1}$，估算电冰箱工作 10 小时后室内温度的变化？
3. (1)在 298.2K 时，将 1molO_2 从 101.325kPa 等温可逆压缩到 6×101.325kPa，求 Q、W、ΔU、ΔH、ΔF、ΔG、$\Delta S_{体}$、$\Delta S_{隔离}$。
   (2)若自始至终用 6×101.325kPa 的外压等温压缩到终态，求上述各热力学量的变化值。
4. 已知下列反应的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15K)$

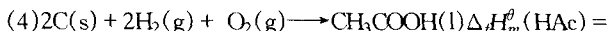


(1)$CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$　$\Delta_r H_m^\theta = -208\ kcal/mol$


(2)$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)\ \Delta_r H_m^\theta = -94.0$ kcal/mol


(3)$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow 2H_2O\ (l)\ \Delta_r H_m^\theta = -68.3$ kcal/mol

请计算反应：


(4)$2C(s) + 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)\ \Delta_f H_m^\theta(HAc) =$

5. 在温度为298.15K、压力为 p^θ 下，C(金刚石)和C(石墨)的摩尔熵分别为2.45和5.17$J \cdot K^{-1} mol^{-1}$，其燃烧焓分别为−395.40和−393.51$kJ \cdot mol^{-1}$，又其密度分别为3513和2260$kg \cdot m^{-3}$。试求：

(1)在298.15K及 p^θ 下，石墨⟶金刚石的 $\Delta_{trs} G_m^\theta$；

(2)那种晶体较为稳定？

(3)增加压力能否使不稳定的晶体变成稳定的晶体，如果有可能，则需要加多大压力。

6. 由热力学数据计算 BCl_3 在298K时的饱和蒸气压及正常沸点。并根据计算结果说明，在298K和101.325kPa条件下，BCl_3 呈何种状态？

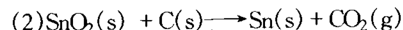
7. 讨论温度对反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 方向的影响。(假设 $\Delta_r H_m^\theta$、$\Delta_r S_m^\theta$ 都与温度无关)

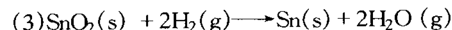
已知：	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_m^\theta$(298K)	−1128.8	−604.0	−394.36 kJ/mol
$\Delta_f H_m^\theta$(298K)	−1206.9	−635.1	−393.51 kJ/mol
S_m^θ(298K)	92.9	39.75	213.64 J/mol K

(常温下不反应，$T > 1110.9$K 时开始反应)

8. 由锡石(SnO_2)炼制金属锡可以有以下几种方法。


(1)$SnO_2(s) \longrightarrow Sn(s) + O_2(g)$


(2)$SnO_2(s) + C(s) \longrightarrow Sn(s) + CO_2(g)$


(3)$SnO_2(s) + 2H_2(g) \longrightarrow Sn(s) + 2H_2O\ (g)$

试根据热力学原理推荐合适的方法。

答案：(2)(3)较好，可根据需要选用。

9. 蓝矾的风化可用如下反应表示　$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$

(1)试求298K时的 $\Delta_t G_m^\theta$

(2)298K时，若空气中水蒸气的相对湿度为60%，在敞口容器中上述反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 是多少？此时 $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ 是否会风化成 $CuSO_4$？

10. 在550℃，101.325kPa下，甲醇脱氢生产甲醛的反应中，银催化剂的活性逐渐降低，其光泽也逐渐消失。有人怀疑此现象是由于有Ag2O生成所致。试评价此观点。

11. $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 在25.00℃的标准生成焓分别为−393.51和−285.83 $kJ \cdot mol^{-1}$。气体常数R为8.314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。(原子量：H=1.0，C=12.0，O=

16.0)

质量为 0.6000g 的固体 Q 在氧弹量热计内充分燃烧，在 25.000℃ 下开始反应，此时量热计内含水 710.0 g。反应完成后温度上升至 27.250 ℃，反应生成 1.5144 g $CO_2(g)$ 和 0.2656 g $H_2O(l)$。

(1)确定 Q 的分子式，并写出 Q 燃烧反应的配平的化学方程式(标明物质状态)。

(2)若水的比热为 4.184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$，反应内能变化($\Delta U^{\theta}$)为 $-3079 kJ \cdot mol^{-1}$，请计算量热计的热容(不包括水)。

(3)计算 Q 的标准生成焓(H_f^{θ})。

第七章 化学平衡

竞赛要求

初赛要求:化学平衡。平衡常数与转化率。酸碱平衡常数大小与酸碱强度的定性关系。溶度积。利用平衡常数的计算。

决赛要求:范特霍夫等温方程及其应用。标准自由能与标准平衡常数。平衡常数与温度的关系。热化学循环。热力学分解温度(标态与非标态——压力对分解温度的影响)。

知识精讲和能力培养

一、经验(实验)平衡常数

例如: $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

$K_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ $\quad K_c$一般有单位,但不写

又如: $HAc \longrightarrow Ac^- + H^+$

$K_c = \dfrac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$

注:[ ]表示平衡浓度( )表示起始浓度;这些常数可由实验直接测得,故称经验(实验)平衡常数

注意:(1)要与方程式相对应,并注明温度(只与 T 有关,与 p 无关)

$2N_2 + 6H_2 \longrightarrow 4NH_3$

$K'_c = \dfrac{[NH_3]^4}{[N_2]^2[H_2]^6}$ $\quad (TK)$

很明显 $K'c = K^2c$

(2)用 K_p、K_x 表示

因 $pV = nRT \quad p = cRT$

$$Kp = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}P^3_{H_2}} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}(RT)^{2-1-3} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}(RT)^{-2}$$

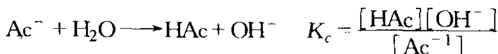
故 $K_p = K_c(RT)^v$

$$K_x = \frac{x^2_{NH_3}}{x_{N_2}x^3_{H_2}} = \frac{(P_{NH_3}/P)^2}{(P_{N_2}/P)(P_{H_2}/P)^3} = K_p\left(\frac{1}{p}\right)^{-2}$$

故 $K_p = K_x p^v$

总之 $K_p = K_c(RT)^v = K_x p^v$

(3)固、液一般不必写在平衡常数中


$Ac^- + H_2O \longrightarrow HAc + OH^- \quad K_c = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^{-1}]}$


又如 $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad K_p = p_{CO_2}$

因为 H_2O、$CaCO_3$的浓度或压力几乎不变，故可不写

(4)经验平衡常数严格来讲一般有单位，但不写

二、标准(热力学)平衡常数

1 化学反应 ΔrG_m(TK)的计算——范霍夫等温式

$\Delta rG_m^0(TK)$代表在温度 TK，标准状态(1.01×10^5Pa)的吉布斯自由能变，即反应物和生成物都处于标态，但实际体系中各物质不可能都处于标准状态，所以用 $\Delta rG_m^0(TK)$作为反应自发性的判断是有局限的。在标准状态下不能自发，不一定在非标态不能自发，大多数反应在非标态下进行，因此具有普遍适用意义的判据是 $\Delta rG_m(TK)$。

对于反应：$mA(g) + nB(g) = qC(g)$

$$\Delta rG_m(TK) = \Delta rG_m^0(TK) + RT\ln\frac{(P_C/P^0)^q}{(P_A/P^0)^m(P_B/P^0)^n}$$

其中 P/P^0叫做标准压力，它是无量纲的。P^0为标准压力(1.01×10^5Pa)

令 $Q = \frac{(P_C/P^0)^q}{(P_A/P^0)^m(P_B/P^0)^n}$，上式可写作

$$\Delta rG_m(TK) = \Delta rG_m^0(TK) + RT\ln Q$$

2 标准平衡常数

若体系处于平衡状态，则 $\Delta rG_m = 0$ 即

$$0 = \Delta rG_m^\theta(TK) + RT\ln\frac{(P_C/P^\theta)^q}{(P_A/P^\theta)^m(P_B/P^\theta)^n}$$

此时，P_A、P_B、P_C指平衡压力，则有$\frac{(P_C/P^\theta)^q}{(P_A/P^\theta)^m(P_B/P^\theta)^n} = K_P^\theta$

K_P^θ 称为标准(热力学)平衡常数，用于区分经验平衡常数。

则有 $\Delta rG_m^\theta(TK) = -RT\ln K_P^\theta \qquad \ln K_P^\theta = -\frac{\Delta rG_m^\theta}{RT}$

注意：(1)上式所得的并不是标态下的平衡常数，而是某温度下的平衡常数；

(2)上式无单位；

(3) $K_P^\theta = K_P\left(\frac{1}{P^\theta}\right)^{-v}$

例：$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$，求 Kp^θ(298K)和 Kp^θ(673K)

解：(1)查表 $rG^\theta m(298K) = 2\times(-16.5) - 0 - 0 = -33kJ/mol$

$$\ln Kp^\theta = -\frac{\Delta rG_m^\theta}{RT} = \frac{-33\times1000}{8.314\times298}$$

则 $Kp^\theta = 6.2\times10^5(298K)$

(2)查表求：$\Delta rH^\theta m(298K) = -92.2kJ/mol \Delta rS^\theta m(298K) = -0.199kJ/mol\cdot K$

设 298—673K 时　$rH^\theta m$、$rS^\theta m$ 不变

则 $\Delta rG^\theta m(673K) = \Delta rH^\theta m(298K) - T\Delta rS^\theta m(298K)$

$= -92.2kJ/mol - 673K\times(-0.199kJ/mol\cdot K) = 41.7kJ/mol$

$$\ln K_p^\theta(673K) = \frac{\Delta rG_m^0}{RT} = \frac{41.7\times1000}{8.314\times673}$$

$K_p^\theta(673K) = 5.8\times10^{-4}$(不能进行，反应程度小)

由此可见，可根据 ΔrG_m、$Kp^\theta(TK)$来判断反应的方向和限度

(3) Q 与 K_p^θ相对大小与化学反应方向的关系

$$\Delta rG\,m(TK) = \Delta rG^\theta m(TK) + RT\ln Q = -RT\quad \ln K_p^\theta + RT\quad \ln Q = RT\ln\frac{Q}{K_P^\theta}$$

若 $Q > K_p^\theta$，则 $\Delta rGm(TK) > 0$，不能自发(逆向自发)

$Q = K_p^\theta$，则 $\Delta rGm(TK) = 0$，平衡状态

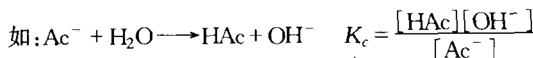
$Q < K_p^\theta$，则 $\Delta rGm(TK) < 0$，能自发

注：Q 值取对数后，数值不可能太大，故可大致根据 $\Delta rG^\theta m(TK)$的数值判断反应方向。

一般来说 $\Delta rG^\theta m(TK) > 40kJ/mol$ 认为不能进行

$\Delta rG^\theta m(TK) < -40kJ/mol$ 反应限度较大

范霍大等温方程式也适用于溶液体系



如：$Ac^- + H_2O \longrightarrow HAc + OH^-$　$K_c = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$

$$\Delta rGm(TK) = \Delta rG^\theta m(TK) + RT\ln\frac{c(HAc)/c^\theta\cdot c(OH^-)/c^\theta}{c(Ac^-)/c^\theta}$$

其中 $c^0 = 1mol/L$ 故 c/c^0数值上等于 c

例：求下列反应的 Kc^θ



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

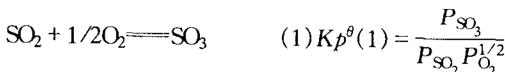
$_fG^\theta m(298K)$	-26.6	-237.2	-79.4	-157.3	kJ/mol

$\Delta G^\theta m(298K) = -79.4 - 157.3 + 237.2 + 26.6 = 27.1kJ/mol$

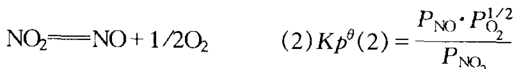
$$K_c^{\theta}(298K) = -\frac{27.1\times1000}{8.314\times298}$$

$$K_c^{\theta}(298K) = 1.8\times10^{-5}$$

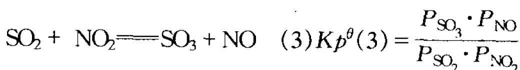
三、多重平衡



$SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3$　　(1) $Kp^{\theta}(1) = \dfrac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}P_{O_2}^{1/2}}$



$NO_2 \rightleftharpoons NO + 1/2O_2$　　(2) $Kp^{\theta}(2) = \dfrac{P_{NO}\cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{NO_2}}$



$SO_2 + NO_2 \rightleftharpoons SO_3 + NO$　　(3) $Kp^{\theta}(3) = \dfrac{P_{SO_3}\cdot P_{NO}}{P_{SO_2}\cdot P_{NO_2}}$

反应(1) + 反应(2)══反应(3)

$\Delta rG^{\theta}m(TK)_1 + \Delta rG^{\theta}m(TK)_2 = \Delta rG^{\theta}m(TK)_3$

$-RT\ln K_p^{\theta}(1) - RT\ln K_p^{\theta}(2) = -RT\ln K_p^{\theta}(3)$

即：$\ln K_p^{\theta}(1) + \ln K_p^{\theta}(2) = \ln K_p^{\theta}(3)$

因此 $K_p^{\theta}(1)\times K_p^{\theta}(2) = K_p^{\theta}(3)$

或：$Kp^{\theta}(3) = \dfrac{P_{SO_3}\cdot P_{NO}}{P_{SO_2}\cdot P_{NO_2}} = \dfrac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}P_{O_2}^{1/2}}\cdot\dfrac{P_{NO}\cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{NO_2}} = Kp^{\theta}(1)\times Kp^{\theta}(2)$



又如：$Ac^- + H_2O = HAc + OH^-$

$$K_c = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}\cdot\frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_W}{K_{HAc}}$$

四、化学平衡的移动

K 只与温度有关，与压力、温度无关。

1 浓度对平衡的影响



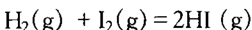
如：$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$ ($K = 50.3$　713K)

问：713K 时，H_2、I_2、HI 浓度分别为 1.00、1.00、1.00$mol\cdot l^{-1}$时，平衡如何移动，平衡时[HI]为多少？

解答　$K_p = K_c = 50.3$ (713K)

$Q = \dfrac{1.00^2}{1.00\times1.00} = 1.00 < 50.3$　因此反应正向进行

设有 $x$mol·L^{-1}的 H_2 和 I_2 转化为 HI，则



$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$

1.00　　1.00　　1.00

x　　x　　$2x$

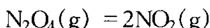
$1-x$　　$1-x$　　$1+2x$

则$\frac{(1+2x)^2}{(1-x)(1-x)}=50.3 \quad x=0.67\ mol\cdot L^{-1}[HI]=1+2x=2.34\ mol\cdot L^{-1}$

2 压力对平衡的影响

如：已知325K、P^θ时，$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$，反应中N_2O_4的分解率为50.2%，若保持温度不变，压力增大到$10P^\theta$，N_2O_4的分解率是多少？

解答 设有1mol N_2O_4，其分解率为α，则



$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$

始 1.0 0

末 $1-\alpha$ 2α

达到平衡状态时，$n_总=(1-\alpha)+2\alpha=1+\alpha$

设平衡时总压力为P，那么的分压力 $P_{N_2O_4}=P\times\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad P_{NO_2}=P\times\frac{\alpha}{1+\alpha}$，则

则 $K_P=\frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}=P\ \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$

已知325K时，$P=P^\theta$时，则由 $K_{P^\theta}=K_P(P^\theta)^{-1}\alpha=50.2\%$

$K_{P^\theta}=1.00\times\frac{4\times0.502^2}{1-0.502^2}=1.35$

K_{P^θ}不随压力变化，当$P=10P^\theta$时，

$10.00\times\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}=1.35 \quad \alpha=0.181$

3 温度的影响

$$\ln\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}=\frac{\Delta rH_m^0}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

如：已知$2NaHCO_3=Na_2CO_3+H_2O+CO_2$，$T=373K$时，$K_p^\theta=0.231$ $\Delta rH^\theta m=129kJ\cdot mol^{-1}$，当体系平衡气体总压力达$2P^\theta$时，温度是多少？

解答 由反应方K_P程式，反应后总压为$2P^\theta$，则$P(CO_2)=P(H_2O)=P^\theta$

因此 $K_P=\frac{P(CO_2)}{P^\theta}*\frac{P(H_2O)}{P^\theta}=1$

则 $\ln\frac{0.231}{1.00}=-\frac{129\times1000}{8.314}\left(\frac{1}{373}-\frac{1}{T}\right)$

$T=387K$



典型例题解析

例1 设某一温度下，有一定量的$PCl_5(g)$，在P^θ、体积为1L的条件下达到平

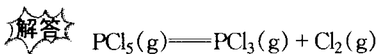
衡，离解度为50%，说明下列情况下，$PCl_5(g)$的离解度是增加还是减少？

(1)使气体总压降低，直到体积为2升

(2)恒压下通入N_2，使体积增加到2升

(3)恒容下通入N_2，使压力增加到$2P^0$

(4)通入Cl_2，使压力增加到$2P^0$，而体积仍为1升



解答 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

1

$1-\alpha \qquad \alpha \qquad \alpha \qquad n = 1+\alpha$

$K^0 = K_x(P/P^0) = K_n(RT/P^0V)$　　T不变，K^0不变

(1)体系总压力降低，K_x增大，α增大

(2)恒压下，通入N_2，V增加，K_n增加，α增大

(3)恒容下，通入N_2，使压力增加到$2P^0$，此时K_n不变，α不变

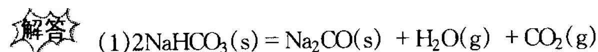
(4)通入Cl_2，体系总压增加，K_x减小，α减小

例2 反应$2NaHCO_3(s) = Na_2CO(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$，在100℃时，$Kp = 2371.6(kp_a)^2$。

(1)在100℃，10L容器中放入0.1molNa_2CO_3和0.2molH_2O，计算最少通入多少摩尔CO_2才能使Na_2CO_3全部转化为$NaHCO_3$；

(2)在100℃，10L容器中放入0.1molNa_2CO_3和H_2O、CO_2各0.2mol，计算平衡总压和两种盐的物质的量；

(3)100℃总压为p^0的情况下，要通过CO_2和H_2O的混合气流干燥潮湿的$NaHCO_3$，问混合气中H_2O的分压应为何值才能使$NaHCO_3$不致分解为Na_2CO_3。



解答 (1)$2NaHCO_3(s) = Na_2CO(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

始	0.1	0.2	n	mol
终	0	0.1	$n-0.1$	mol

$K_p = p(H_2O)p(CO_2) = \frac{0.1RT}{V} \cdot \frac{(n-0.1)RT}{V} = 271.6(kPa)^2$　　$n = 0.3467mol$

(2)设平衡时$NaHCO_3$的物质的量为$2x$

$K_p = p(H_2O)p(CO_2) = \frac{(0.2-x)R^2T^2}{V^2} = 271.6(kPa)^2$　　$x = 0.043mol$

所以$n(NaHCO_3) = 0.086mol$　$n(Na_2CO_3) = 0.1 - 0.043 = 0.057mol$

$p_{总} = \frac{2(0.2-0.043)RT}{10} = 97.37kPa$

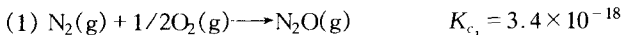
(3)设混合气中 $p(H_2O)=x$，则 $p(CO_2)=p^0-x$

$(p^0-x)x=2371.6 \quad x=36.69\text{kPa}$



知识迁移和能力形成

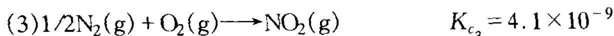
1. 已知下列反应在 298K 时的平衡常数，试求 298K 时反应 $2N_2O+3O_2 \longrightarrow 2N_2O_4$ 的 K_c、K_p。



(1) $N_2(g)+1/2O_2(g) \longrightarrow N_2O(g)$ $\qquad K_{c_1}=3.4\times10^{-18}$



(2) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ $\qquad K_{c_2}=4.6\times10^{-3}$



(3) $1/2N_2(g)+O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$ $\qquad K_{c_3}=4.1\times10^{-9}$

2. PCl_5遇热按 $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g)+Cl_2(g)$分解。2.695g PCl_5装在 1L 的密闭容器中，在 523K 达平衡时总压力为 100kPa，求 PCl_5的分解率及平衡常数 Kp、Kc、Kx。(标准压力取 100kPa)

3. 已知反应 $CaCO_3(s)=CaO(s)+CO_2(g)$ 在 1123K 时，$K^\theta=0.489$。试确定在密闭容器中，下列情况反应进行的方向，并说明理由。

(1)只有 $CaCO_3(s)$ 和 $CaO(s)$

(2)只有 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，且 $p(CO_2)=p^\theta$

(3)只有 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，且 $p(CO_2)=10^{-3}p^\theta$

(4)有 $CaCO_3(s)$、$CaO(s)$和 $CO_2(g)$，且 $p(CO_2)=10^{-3}p^\theta$

(5)只有 $CaCO_3(s)$和 $CO_2(g)$，且 $p(CO_2)=p^\theta$

4. 已知反应 $C(s)+CO_2 \longrightarrow 2CO(g)$，且 $K^\theta=4.6(1040K)$ $\quad K^\theta=5.0(940K)$

问：(1)该反应为吸热还是放热反应？$\Delta rH_m^\theta=?$

(2)在 940K 时，$\Delta rG_m^\theta=?$

(3)该反应的 $\Delta rS_m^\theta=?$

5. 氧化银遇热分解 $2Ag_2O(s) \longrightarrow 4Ag(s)+O_2(g)$已知在 298K 时 Ag_2O 的 $\Delta fH_m^\theta=-31.1$ kJ/mol，$\Delta fG_m^\theta=-11.2$ kJ/mol

求：(1)在 298K 时，Ag_2O—Ag 体系的 $p(O_2)$

(2)Ag_2O 遇热分解的温度是多少？(即产生的氧气压力为 101.325kPa 时温度)

6. 已知 $CaCO_3(s)=CaO(s)+CO_2(g)$的 $K_c=0.50(1500K)$，在此温度下，CO_2又有部分分解成 CO，即 $CO_2=CO+1/2O_2$。若将 1.0mol$CaCO_3$装入 1L 真空容器中，加热到 1500K 时，气体混合物中 O_2的摩尔分数为 0.15。计算容器中 CaO 的物质的量。

7. 反应 $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$开始时有 1molHI，当达到平衡时有 24.4%HI 分解了，现保持温度、压力不变，将分解百分率降低到 10%，计算应向此平衡系统中加入多少 I_2?

8. 473K 反应 $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 的 $\Delta rG_m = 4581.87J/mol$。试求在 473K、200kPa 下，$PCl_5(g)$进行上述反应的平衡转化率又为多少?

9. 298K 时，正辛烷 $C_8H_{18}(g)$的标准燃烧热是 -5512.4kJ/mol；$CO_2(g)$和液态水的标准生成热分别为 -393.5 和 -285.8kJ/mol；正辛烷、氢气和石墨的标准熵分别为 463.71、130.59 和 5.69J/K·mol。求：

(1)试求算 298K 时正辛烷生成反应的 K^θ

(2)增加压力对提高正辛烷的产率是否有利? 为什么?

(3)升高温度对提高其产率是否有利? 为什么?

(4)若在 298K 及标准压力下进行此反应，达到平衡时正辛烷的物质的量分数能否达到 0.1? 若希望正辛烷的物质的量分数达 0.5，试求算 298K 时需要多大压力才行?

10. 298K 时，反应 $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ 的平衡常数 $K_p^\theta = 0.155$

求：(1) 求总压为一个标准大气压力 p^θ时 N_2O_4的离解度

(2) 求总压为 0.5 p^θ时 N_2O_4的离解度

(3) 求总压为 p^θ，离解前 N_2O_4和 N_2(惰性气体)物质的量为 1:1 时 N_2O_4的离解度

第八章 化学动力学初步

竞赛要求

初赛要求:没有做具体要求

决赛要求:化学动力学基础。反应速率基本概念。反应级数。用实验数据推求反应级数。一级反应(的积分式)的有关计算(速率常数、半衰期、碳-14法推断年代等等)。阿累尼乌斯方程及计算(阿累尼乌斯活化能的概念与计算;速率常数的计算;温度对速率常数影响的计算等)。活化能与反应热的关系。反应机理一般概念。推求速率方程。催化剂对反应影响的本质。

知识精讲和能力培养

化学动力学的基本任务,一是了解反应速率及几种因素对反应速率的影响;二是研究反应历程。

一、化学反应速率

对于某一反应,在时间 $t_1—t_2$内的(平均)反应速率为

$$\bar{v}=\frac{\Delta c_{反应物}}{\Delta t}=\frac{\Delta c_{生成物}}{\Delta t}$$

值得注意的是,用不同的反应物或生成物表示速率时,数值一般不同,但意义相同,而且与反应系数成正比。

现统一规定,对于反应 $aA(g)+bB(g)\longrightarrow cC(g)$

$$v=-\frac{1}{a}\frac{d(A)}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{d(B)}{dt}=-\frac{1}{c}\frac{d(C)}{dt}$$

说明:(1)用上述定义速率时,用不同的反应物或生成物表示速率时,数值相同。

(2)对于气相反应,由于 $P=cRT$,故也可定义为

$$v=-\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{dp_B}{dt}=-\frac{1}{c}\frac{dp_C}{dt}$$

二、反应速率与浓度的关系——化学反应速率

1 基元反应和非基元反应

一般的化学反应方程式并不代表反应的真正历程,而仅代表反应的总结果。

基元反应:反应分子相互碰撞直接转化为生成物分子,也就是一步完成的反应。如 $NO_2+CO\longrightarrow CO_2+N_2$

非基元反应:不能一步完成的反应,但可以表示成由几个基元反应表示的过程。

2 速率与浓度关系

对于基元反应 $aA(g)+bB(g) \longrightarrow cC(g)$，$v=k[A]^a[B]^b$　k 反应速率常数，它与浓度无关，与温度、催化剂、介质等有关。

如基元反应 $NO_2+CO \longrightarrow CO_2+N_2$，$v=k[NO_2][CO]$

对于非基元反应，一般情况下并不符合上述规律，需要测定。

如反应 $S_2O_8^{2-}+3I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}+I_3^-$　$v=k[S_2O_8^{2-}][I^-]$

$H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl$　$v=k[H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$

3 反应级数

速率方程式中浓度的“方次”叫做反应的级数。对基元反应，级数为整数，非基元反应级数可能为整数，也可能为分数、零、甚至负数。如反应 $H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 级数为 1.5。

三、具有简单级数的反应

1 一级反应

对于一级反应 $A \longrightarrow P$，有 $\ln(A)-\ln(A)_0=-kt$　半衰期 $t_{1/2}=\ln 2/k$

2 二级反应

对于二级反应 $B \longrightarrow P$（或基元反应 $A+B \longrightarrow P$，$(A)=(B)$时），有 $\frac{1}{(B)}-\frac{1}{(B)_0}=kt$

3 三级反应

对于二级反应 $C \longrightarrow P$（或基元反应 $A+B+C \longrightarrow P$，$(A)=(B)=(C)$时，有

$$\frac{1}{(C)^2}-\frac{1}{(C)_0^2}=2kt$$

4 零级反应

对于零级反应 $D \longrightarrow P$，有 $(D)-(D)_0=-kt$

四、温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响主要体现在对速率常数的影响，由阿仑尼乌斯方程表示：

$k=Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$ 或 $\ln k=-\frac{Ea}{RT}+\ln A$

A 为频率因子

Ea 实验活化能 kJ/mol，在一定温度范围内，Ea 值可认为是常数

通常，反应的 Ea 越小，温度越高、k 越大，反应速率越快。

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

五、反应机理

反应历程的描述，就是将非基元反应写成几步基元反应。根据反应机理，可以推导反应速率方程式如例 5。



典型例题解析

例1 某一反应，若温度升高 10K，反应速率增至原来的 2 倍。今使这个反应在两个不同的温度进行，反应在 390K 时进行达某一程度需 10 分钟。若改为 290K 时进行，并达到相同的程度，需多少时间？

解答 根据 $k_1t_1=k_2t_2$ 所以 $\frac{k_{390K}}{k_{290K}}=\frac{t_{290K}}{t_{390K}}=2^{10}\ t_{290K}=10\times2^{10}=10240\text{min}$ 约 7 天

例2 蔗糖水解 $C_{12}H_{22}O_{11}\longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$ 是一级反应。在 25℃ 时，如其速率常数为 $5.7\times10^{-5}s^{-1}$

问：(1)浓度为 1mol/L 的蔗糖溶液分解 10% 需要多长时间？

(2)若反应活化能为 110kJ/mol，那么在什么温度时速率是 25℃ 时的十分之一？

解答 (1)$\ln(A)-\ln(A)_0=-kt$ 　即 $\ln\frac{0.9}{1}=5.7\times10^{-5}t$ 　$t=1.8\times10^3s$

(2)$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ 　$\ln\frac{1}{10}=-\frac{110\times1000}{8.314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{298}\right)$ 　$T_2=283K$

例3 反应 $aA+bB\longrightarrow cC+dD$ 正反应的活化能为 60kJ/mol，逆反应的活化能为 120kJ/mol。求在 600K 时 $\upsilon_{正}$、$\upsilon_{逆}$ 各为 300K 时的多少倍？可以得出什么结论？

解答 根据 $\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

对于正反应

$$\ln\frac{k_{600K}}{k_{300K}}=-\frac{600\times1000}{8.314}\left(\frac{1}{600}-\frac{1}{300}\right)$$

得 $\ln\frac{k_{600K}}{k_{300K}}=12.03$ 　$\frac{k_{600K}}{k_{300K}}=1.67\times10^5$ 即速度之比

同理，对于逆反应

$\frac{k_{600K}}{k_{300K}}=2.81\times10^{10}$ 即速度之比

由此可知，活化能不同时，升高相同的温度，活化能大的反应，速率增幅大。

例4 在一恒容均相反应体系中，某化合物分解50%所经过的时间与起始压力成反比，试推断其反应级数。在不同压力和温度下，测得分解反应的半衰期为：

T/K	$p_0/(\mathrm{kPa})$	$t_{1/2}/\mathrm{s}$
967	39.20	1520
1030	48.00	212

求：(1) 计算两种温度时的 k 值，用 $\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$ 表示。

(2) 求反应的活化能。

(3) 求967K时阿累尼乌斯公式中的指前因子。

解答 (1) 已知半衰期 $t_{1/2}$ 与起始压力 p_0 成反比，这是二级反应的特点，故用二级反应的公式 $t_{1/2}=1/kc_0=RT/kp_0 k=RT/t_{1/2}p_0$

$k(967\mathrm{K})=0.135\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}k(1030\mathrm{K})=0.842\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

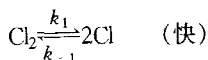
(2)据 $Ea=R[T_1\times T_2/(T_2-T_1)]\times\ln(k_2/k_1)$ 可得平均活化能 $Ea=240.6$ kJ/mol

(3)据 $A=k\exp(E_a/RT)$，可得 $A=1.34\times10^{12}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

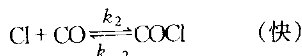
例5 CO与氯气在高温下作用得光气，实验测得反应速率方程式为

$$\frac{d[COCl_2]}{dt}=k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

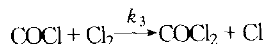
有人建议其反应机理为



$Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl$ （快）



$Cl+CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} COCl$ （快）



$COCl+Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2+Cl$

试说明这一机理与速率方程式是否一致。

指出速率方程式中 k 与反应机理中 k_1、k_{-1}、k_2、k_{-2}、k_3 之间的关系。

解答 (1)化学反应速率取决于最慢的基元反应速率

$\upsilon=k_3[COCl][Cl_2]$

式中包含有中间产物COCl的浓度，将其换成反应物浓度。由化学平衡可知，达平衡时，$\upsilon_{正}=\upsilon_{逆}$，所以

$$k_1[Cl_2]=k_{-1}[Cl]^2[Cl]=\sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_{-1}}}$$

同理，$k_2[Cl][CO]=k_{-2}[COCl]$　$[COCl]=\dfrac{k_2[Cl][CO]}{k_{-2}}$

将其代入速率方程式中

$$v=k_3[COCl][Cl_2]=k_3\frac{k_2[Cl][CO]}{k_{-2}}[Cl_2]=k_3\sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_{-1}}}\frac{k_2[CO]}{k_{-2}}[Cl_2]=$$

$$k_3\frac{k_2}{k_{-2}}\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[CO][Cl_2]^{3/2}=k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

从推导可知，上述机理与速率方程式是一致的。

(2)从上式看出 $k=k_3\dfrac{k_2}{k_{-2}}\sqrt{\dfrac{k_1}{k_{-1}}}$

知识迁移和能力形成

1. 在 300K，氯乙烷的以及分解反应速率常数是 $2.5\times10^{-3}min^{-1}$。如果起始浓度为 0.4mol/L，问：(1)反应进行 8 小时之后，氯乙烷浓度是多少？
(2)氯乙烷浓度由 0.4mol/L 降为 0.01mol/L 需要多少时间？
(3)氯乙烷分解一半需多少时间？

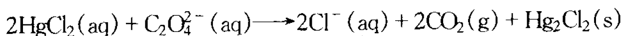
2. 在 80%的乙醇中，$CH_3(CH_2)_6Cl$ 水解是一级反应，在不同温度下，测得其 k 值如下：

T/K	273	298	308	318
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.10×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

求实验活化能及指前因子。

3. 在 600K 时反应 $2NOCl=2NO+Cl_2$ 的 k 值为 $0.60*10^2mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$。实验活化能 $105.KJ\cdot mol^{-1}$，已知 NOCl 分子直径为 $2.83*10^{-10}m$，摩尔质量为 $65.5*10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$。试计算反应在 600K 时的速率常数。

4. $HgCl_2$ 和 $C_2O_4^{2-}$ 在室温发生下列沉淀反应：



$$2HgCl_2(aq)+C_2O_4^{2-}(aq)\longrightarrow 2Cl^-(aq)+2CO_2(g)+Hg_2Cl_2(s)$$

由 Hg_2Cl_2 沉淀量可以计算反应速率，4 次实验数据列于表中。

	实验一	实验二	实验三	实验四
$c(HgCl_2)/mol\cdot L^{-1}$	0.105	0.105	0.052	0.052
$c(C_2O_4^{2-})/mol\cdot L^{-1}$	0.15	0.30	0.30	0.15
$-\dfrac{dc(C_2O_4^{2-})}{dt}/mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$	1.8×10^{-5}	7.1×10^{-5}	3.5×10^{-5}	8.9×10^{-6}

求：(1)$HgCl_2$、C_2O_{42-} 及总反应级数各是多少？

(2)速率常数是多少？

(3)当 $HgCl_2$ 浓度为 0.02mol/L，$C_2O_4^{2-}$ 浓度为 0.22mol/L 时，反应速率是多少？

5. 已知基元反应 $A \longrightarrow B$ 的 $\Delta_r H = 67kJ/mol \quad Ea = 90kJ/mol$

问：(1)$B \longrightarrow A$ 的 $Ea' = ?$

(2)若在 0℃K，$k_1 = 1.1 \times 10^{-5} min^{-1}$，那么在 45℃时，$k_2 = ?$

6. 反应 $2A + B \longrightarrow P$，B 大大过量，在 127℃时速率常数 $k = 4 \times 10^{-3} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$ 反应有半衰期。

求 $t_{1/2} = 40s$ 时，反应物的初始浓度。

当温度升至 327℃时，k 的值增加了 4 倍，指前因子为 $2.5 \times 10^{13} dm^{-3} \cdot mol^{-1}$，且不随温度变化，试确定反应的活化能。

7. $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \xlongequal{} 3I_3^- + 3H_2O$ 的反应机理为



$IO_3^- + 2H^+ \xrightarrow{k_1} H_2IO_3^+$ （快）



$I^- + H_2IO_{3+} \xrightarrow{k_2} I_2O_2 + H_2O$ （慢）



$I^- + I_2O_2 \xrightarrow{k_3} I_2 + IO_2^-$ （快）



$I^- + I_2 \xrightarrow{k_4} I_{3-}$ （快）



$3IO_2^- \xrightarrow{k_5} 2IO_3^- + I^-$ （快）

根据上述机理，推导反应速率方程式。

8. 次氯酸根与碘离子在碱性介质中发生 $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$ 反应，若反应机理是：



$OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_{1}}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$ （快）



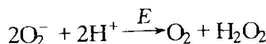
$I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$ （慢）



$HOI + OH^- \xrightarrow{k_3} H_2O + OI^-$ （快）

试推导速率方程式。

9. 超氧化物歧化酶 SOD(本题用 E 为代号)是生命体中的“清道夫”，在它的催化作用下生命体代谢过程产生的超氧离子才不致过多积存而毒害细胞：



$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$

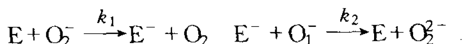
今在 SOD 的浓度为 $c_o(E) = 0.400\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$，$pH=9.1$ 的缓冲溶液中进行动力学研究，在常温下测得不同超氧离子的初始浓度 $c_o(O_2)$ 下超氧化物歧化反应的初始反应速率 r_o 如下：

$c_o(O_2)/mol\cdot L^{-1}$	7.69×10^{-6}	3.33×10^{-5}	2.00×10^{-4}
$r_o/mol\cdot L^{1}\cdot s^{-1}$	3.85×10^{-3}	1.67×10^{-2}	0.100

(1)依据测定数据确定歧化反应在常温下的速率方程 $r=kc(O_2)^n$ 的反应级数。

(2)计算歧化反应的速率常数 k。要求计算过程。

(3)在确定了上述反应的级数的基础上，有人提出了歧化反应的机理如下：

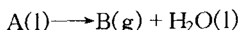


$$E+O_2^- \xrightarrow{k_1} E^- + O_2 \quad E^- + O_1^- \xrightarrow{k_2} E + O_2^{2-}$$

其中 E^- 为中间物，可视为自由基；过氧离子的质子化是速率极快的反应，可以不予讨论。试由上述反应机理推导出实验得到的速率方程，请明确指出推导过程所作的假设。

(4)设 $k_2=2k_1$，计算 k_1 和 k_2。要求计算过程。

10. 在含有缓冲介质的水溶液中，300K 时，研究某无机物 A 的分解反应：



$$A(l) \longrightarrow B(g) + H_2O(l)$$

假定气态产物 B 在水中不溶，有以下实验事实：

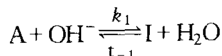
1. 固定 A 溶液上部的体积，在不同时间 t 下测定产物 B 气体的分压 p，作 $p\sim t$ 曲线，可得 $\lg\left(\frac{p_\infty}{p_\infty - p}\right)=k't$，式中 p_∞ 为时间足够长时，A(l)完全分解所产生的 B(g)的分压，k' 为一常数。

2. 改变缓冲介质，在不同的 pH 下进行实验，作 $\lg\left(\frac{t_{1/2}}{S}\right)\sim pH$ 图，可得一条斜率为 −1，截距为 $\lg\{0.693/k\}$ 的直线。k 为实验速率常数，$t_{1/2}$ 的单位为秒(s)。

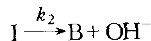
请回答下列问题：

(1)从上述实验结果出发，试求该反应的实验速率方程。

(2)有人提出如下反应机理：



$$A+OH^- \underset{t_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I + H_2O$$



$$I \xrightarrow{k_2} B + OH^-$$

式中 k_1，k_{-1}，k_2 分别为相应基元反应的速率常数，你认为上述反应机理与实验事实是否相符，为什么？

第九章 溶液中的平衡和滴定分析法

竞赛要求

1 有效数字

在化学计算和化学实验中正确使用有效数字。定量仪器(天平、量筒、移液管、滴定管、容量瓶等)的精度与测量数据有效数字。运算结果的有效数字。

2 溶液浓度与固体溶解度及其计算

溶液配制(浓度的不同精确度要求对仪器的选择)。重结晶及量的估算。

3 溶液中的四大平衡

酸碱平衡、络合平衡、氧化还原平衡和沉淀溶解平衡。酸碱电离理论、酸碱质子理论和共轭酸碱。pH 定义和水的离子积。共轭酸碱对 K_a与 K_b的相互关系。盐类水解。用 K_a与 K_b计算溶液的 pH。缓冲溶液。酸碱平衡常数大小与酸碱强弱的定性关系。溶度积原理及其计算。利用平衡常数的计算。氧化还原的基本概念和反应方程式的书写与配平。标准电极电势及用标准电极电势判断反应的方向及氧化剂、还原剂的强弱。溶液 pH、络合剂、沉淀剂及对氧化还原反应影响的定性说明。Nernest 方程及有关计算。原电池电动势的计算。pH 对原电池电动势、电极电势、氧化还原反应方向的影响。沉淀剂、络合剂对氧化还原反应方向的影响。

4 容量分析基本概念

被测物、基准物质、标准溶液、指示剂、滴定反应等。分析结果的准确度和精密度。滴定曲线与突跃(酸碱强度、浓度对滴定突跃影响的定性关系)。酸碱滴定指示剂的选择。高锰酸钾、重铬酸钾、硫代硫酸钠、EDTA 为标准溶液的滴定基本反应与分析结果的计算。

知识精讲和能力培养

一、溶液中的平衡

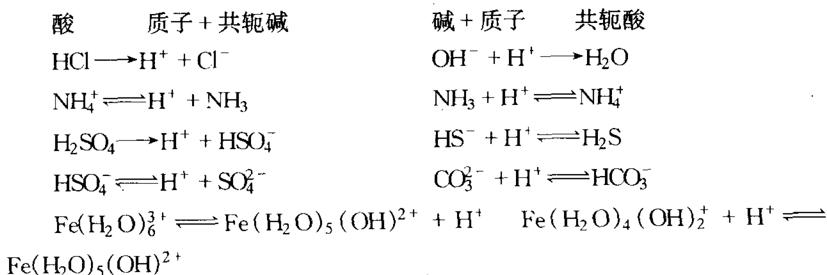
(一)酸碱电离平衡

1 酸碱理论

(1)阿累尼乌斯酸碱电离理论:电离时产生的阳离子全部是 H^+ 离子的化合

物称为酸;电离时生成的阴离子全部是 OH^- 的化合物称为碱。酸碱中和反应的实质是 H^+ 和 OH^- 反应生成水。该理论局限性在于把酸碱仅限于水溶液中,无法说明物质在非水溶液中的酸碱性。电离理论还把碱限制为氢氧化物,无法解释氨水是弱碱的事实。

(2)酸碱质子理论:凡能给出质子(H^+)的分子或离子都是酸(质子给予体),如 HCl、NH_4^+、HSO_4^-、$H_2PO_4^-$ 等;凡能接受质子的分子或离子都是碱(质子接受体),如 Cl^-、NH_3、HSO_4^-、SO_4^{2-}、NaOH 等。在酸碱质子理论中酸和碱不是孤立的,酸给出质子后生成碱,碱接受质子后生成酸:



酸　　质子 + 共轭碱　　　　碱 + 质子　　共轭酸

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$　　　　$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$　　　　$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$　　　　$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$

$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$　　　　$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$

$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H^+$　　$Fe(H_2O)_4(OH)_2^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$

这种对应情况称为共轭关系。符合共轭关系的一对酸碱称共轭酸碱对,共轭酸碱相差一个质子。显然,酸给出质子的能力(酸性)越强,其共轭碱加合质子的能力(碱性)就越弱;反之亦然。

注:ⅰ.质子酸和质子碱可以是分子,也可以是阴离子或阳离子;

ⅱ.有的离子在某个共轭酸碱对中是酸,但在另一个共轭酸碱对中却是碱,如 HSO_4^-。两性物质:在一定条件下可以失去质子而在另一种条件下又可以结合质子的物质。判断物质是酸是碱取决于它们参与的具体反应。

ⅲ.质子理论中没有盐的概念。酸碱电离理论中的盐,在质子理论中都是离子酸或离子碱。例如:在质子理论中 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 是酸,Cl^- 是碱。

局限:质子理论虽解决了非水溶剂或气体间的酸碱反应,并且把水溶液中进行的各种离子反应系统的归结为质子传递的酸碱反应,但该理论只局限于质子的放出和接受,所以必须含有氢,不能解释不含氢的一类化合物的反应。

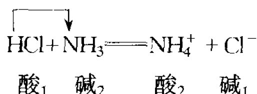
(3)酸碱电子理论:(路易斯酸碱理论)

凡是可以接受电子对的物质称为酸,凡是可以给出电子对的物质称为碱,酸碱反应的实质是配位键的形成并生成酸碱配合物。

酸碱反应

根据酸碱质子理论,酸碱反应的实质就是两个共轭酸碱对之间的质子传递过程。

例如：



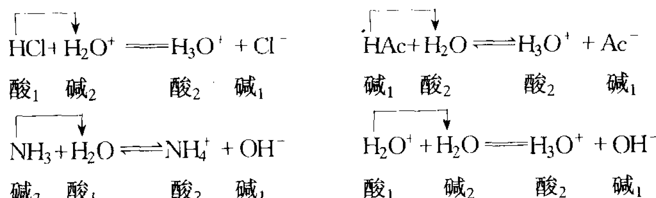
$$HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-$$

酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$

质子从酸$_1$(HCl)转移到碱$_2$(NH_3)，生成了较弱的共轭碱$_1$(Cl^-)和较弱的共轭酸2(NH_4^+)。酸碱质子理论不仅扩大了酸碱的范围，还把电离理论中的电离、中和和水解作用都解释为质子传递的酸碱反应。

①电离作用：

根据质子理论的观点，电离作用就是水与分子酸碱的质子传递反应。水溶液中，酸电离时放出质子给水，生成水合氢离子并产生共轭碱。强酸给出质子的能力强，其共轭碱极弱，几乎不能结合质子，因此强酸的电离反应几乎完全进行(全部电离)。弱酸给出质子的能力较弱，其共轭碱较强，因此反应进行不完全，为可逆反应(部分电离)。在酸的电离过程中，H_2O接受质子，是碱；而在NH_3的电离过程中，H_2O放出质子，又是酸，所以水是两性物质。在水的自偶电离过程中，也体现了酸碱共轭关系。



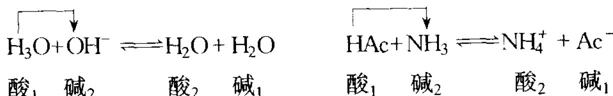
$HCl + H_2O^+ = H_3O^+ + Cl^-$　　$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$

酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$　　碱$_1$　酸$_2$　酸$_2$　碱$_1$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$　　$H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH^-$

碱$_2$　酸$_1$　酸$_2$　碱$_1$　　酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$

②中和反应：电离理论中的中和反应也是质子传递的结果。

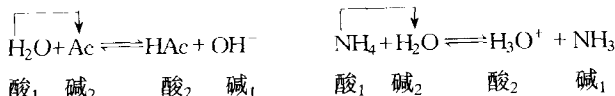


$H_3O + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$　　$HAc + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Ac^-$

酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$　　酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$

③水解反应：

质子论中没有盐的概念，电离理论的水解反应相当于质子论中水与离子酸、碱的质子传递作用。



$H_2O + Ac \rightleftharpoons HAc + OH^-$　　$NH_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$

酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$　　酸$_1$　碱$_2$　酸$_2$　碱$_1$

弱电解质的电离平衡

(1)水的电离平衡：

水是最常用的重要溶剂，水是一种极弱的电解质，水溶液的酸碱性取决于溶质和水的电离平衡。水属于两性物质，分子间存在质子自递反应：



$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ OH^-$

常简写为：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

用 pH 计测得 25℃ 时，1L 纯水仅有 10^{-7}mol 水分子电离，所以 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}mol \cdot L^{-1}$。根据化学平衡原理：$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ K_w称水的离子积常数，简称水的离子积。温度一定时，K_w为一常数。

水的电离是吸热反应，温度升高 K_w增大，但水电离过程 $\Delta H_m^0 = 57kJ \cdot mol^{-1}$，数值不大，因此 K_w随温度升高变化不大，所以常温下的计算一般认为 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$。

当水中溶有其他溶质，可能会使水的电离平衡发生移动，使得$[H^+]$增大或减小，同时意味着$[OH^-]$减小或增大，使得溶液中$[H^+]$不再与$[OH^-]$相等，溶液呈现出酸碱性，但溶液不管是酸性、中性还是碱性，溶液中 H^+、OH^- 离子同时共存，且满足$[H^+][OH^-] = K_w$，因此可以统一用溶液中 H^+ 的浓度（或 OH^- 的浓度）来表示溶液的酸碱性，称为溶液酸度。

溶液酸度的大小，与酸碱的电离情况及溶液的浓度有关。水溶液中$[H^+]$的变化幅度往往很大，且许多化学反应常在$[H^+]$较小（如$<10^{-1}mol \cdot L^{-1}$）的情况下进行，故用溶液中 H^+ 浓度的负对数 pH 值来表示溶液的酸度更方便，$pH = -\lg[H^+]$。

当 pH<7 时，溶液呈酸性；

当 pH=7 时，溶液呈中性；

当 pH>7 时，溶液呈碱性。

同理可表示为：$pOH = -\lg[OH^-]$，则 $pH + pOH = 14$。

(2)弱酸弱碱的电离：

①一元弱酸弱碱的电离：醋酸电离简写为 $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ $Ka = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$

一元弱碱 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

其中 K_a称酸的电离（平衡）常数，K_b称碱的电离（平衡）常数。不同弱酸弱碱 K_a、K_b数值不同，K_a、K_b越大，酸性或碱性越强。由于电离过程热效应较小，温度对 K_a、K_b的影响很小。电离常数可以通过实验测定，亦可通过热力学数据计算。

根据酸碱质子理论，对于弱酸和其共轭碱或者弱碱和其共轭酸，$K_a \cdot K_b = K_w$。

对于一元弱酸或一元弱碱溶液酸度计算详见习题部分。

②多元弱酸的电离：

分步进行，对于每一步电离，都有各自的电离常数。

如：$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$　$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 5.7 \times 10^{-8}$ 一级电离平衡常数

$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$　$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$　二级电离平衡常数

根据多重平衡原则：$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$　$K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{a_1}K_{a_2} = 6.8 \times 10^{-23}$

注：ⅰ.多元弱酸溶液中，同时存在几个平衡。对于多元弱酸的 $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3}$，一般彼此相差 $10^4 \sim 10^5$。因此溶液中 H^+ 离子主要是由一级电离产生的，但是溶液中 H^+ 离子浓度同时满足溶液中所有同时存在的平衡关系式。对于多元弱酸酸度计算，可当作一元弱酸处理。

ⅱ.二元弱酸溶液中，酸根的浓度近似等于 K_{a_2}，与酸的初始浓度关系不大。

(3)同离子效应：

在已建立平衡的弱电解质溶液中，加入与其含有相同离子的另一强电解质，会使平衡向降低弱电解质电离度方向移动的作用称同离子效应。

加入的同离子的浓度越大，电解质的电离度降低的越多。

同离子效应下，溶液酸度的计算：$[H^+] = K_a \frac{c_{共轭酸}}{c_{共轭碱}}$

$pH = pK_a - \lg \frac{c_{共轭酸}}{c_{共轭碱}}$

(4)缓冲溶液：

能够抵抗外加少量酸、碱或者加水稀释的影响，保持溶液 pH 值基本不变的溶液。

①组成：

ⅰ.一定浓度的共轭酸碱对，包括弱酸及其盐（$HAc - NaAc$、$H_2CO_3 - NaHCO_3$）、弱碱及其盐（$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$）和多元弱酸酸式盐及其次级盐（$NaH_2PO_4 - NaHPO_4$、$NaHCO_3 - Na_2CO_3$）；浓度很大的强酸或强碱。

②缓冲原理：

以 $HAc - NaAc$ 体系为例：

在含有 HAc 和 NaAc 的混合溶液中，存在着 HAc 的电离平衡，加入少量强酸时，H^+ 便和溶液中的 Ac^- 结合生成 HAc，平衡向左移动，达到新平衡时，H^+ 离子浓度不会显著增加。如果向混合溶液中加入少量强碱，增加的 OH^- 与溶液中的 H^+ 结合成水，HAc 的电离平衡向右移动以补充 H^+ 离子的减少。新平衡建立时，溶液中的 H^+ 离子浓度几乎保持不变。

③缓冲溶液用途：

ⅰ.控制溶液酸度；

ⅱ.测量溶液 pH 时作为参照标准用，称为标准缓冲溶液。

④缓冲溶液的 pH 计算：$[H^+]=K_a\dfrac{c_{共轭酸}}{c_{共轭碱}}$　　$pH=pK_a-\lg\dfrac{c_{共轭酸}}{c_{共轭碱}}$

⑤缓冲容量：缓冲溶液中的弱酸及其盐（或弱碱及其盐）称为缓冲对；

缓冲对的浓度越大，则它抵制外加酸碱影响的作用越强，缓冲容量越大；

缓冲对的浓度比为 1 时，缓冲容量最大。一般浓度比在 10 到 0.1 之间，因此缓冲溶液的 pH（或 pOH）在 pK_a（或 pK_b）±1 范围内。

⑥缓冲溶液的配制：

ⅰ.首先选择 pK_a（或 pK_b）最靠近欲达到溶液 pH（或 pOH）的缓冲对。

ⅱ.调整缓冲对浓度比，使其达到所需的 pH，最后以酸度计测定其准确 pH。

(5)盐类水解平衡：

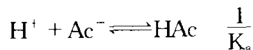
盐的离子与溶液中水电离出的 H^+ 离子或 OH^- 离子作用，产生弱酸或弱碱，引起水的电离平衡发生移动，改变了溶液中 H^+ 离子和 OH^- 离子的相对浓度，从而使溶液表现出一定的酸碱性，称盐类的水解。

盐的水解趋势大小不一，强酸强碱盐如（NaCl）溶于水电离出来的离子（Na^+、Cl^-）都不能与水电离出来的 H^+ 和 OH^- 离子结合，不能破坏水的电离平衡。所以强酸强碱盐不水解，水溶液为中性。生成盐的酸或碱越弱，其酸根或碱根离子结合 H^+ 或 OH^- 的能力越强，盐越易水解。

①弱酸强碱盐水解：

以 NaAc 为例讨论，$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$

Ac^- 与水电离出来的 H^+ 结合为 HAc，$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　K_w



$$H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc \quad \frac{1}{K_a}$$

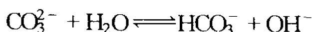
总反应为：$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$　K_h

根据多重平衡规则，水解平衡常数 K_h 为：$K_h=\dfrac{K_w}{K_a}$，K_h 为 HAc 的共轭碱 Ac^- 的碱常数。K_h 一般很小（如 Ac^- 的 $K_h=5.6\times10^{-10}$），因此计算中常采用近似处理，即

当 $cK_h\geqslant20K_w$，$\dfrac{c}{K_h}>500$ 时，$[OH^-]=\sqrt{K_h\cdot c}$。

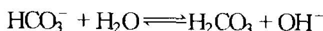
盐类的水解程度常用水解度 h 来表示 $h=\dfrac{[OH^-]}{c}=\sqrt{\dfrac{K_h}{c}}$

多元弱酸强碱盐的水解是分级进行的，如：Na_2CO_3 的逐级水解过程为：



$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 1.78 \times 10^{-4}$，$K_{h1}$为 CO_3^{2-} 的碱常数；



$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

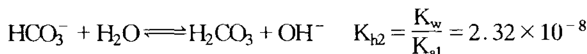
$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 2.32 \times 10^{-8}$，$K_{h2}$为 HCO_3^- 的碱常数。

因为 $K_{h1} \gg K_{h2}$，所以多元弱酸强碱盐一般只考虑一级水解。

酸式盐的水解：

多元弱酸的酸式盐如 $NaHCO_3$、NaH_2PO_4、Na_2HPO_4、NaHS 等电离出 HCO_3^-、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、HS^-，这些阴离子即能电离又能水解，水溶液的酸碱性取决于它们的电离和水解程度的相对大小。

以 $NaHCO_3$为例说明，$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ 　　$K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$

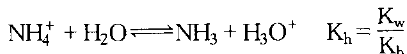


$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ 　$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 2.32 \times 10^{-8}$

因为 $K_{h2} > K_{a2}$，所以溶液显碱性。

$NaHCO_3$溶液 pH 求算，依照以下公式：$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$

②弱碱强酸盐：以 NH_4Cl 为例，其水解反应为：

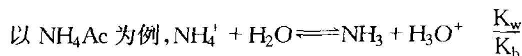


$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ 　$K_h = \frac{K_w}{K_b}$

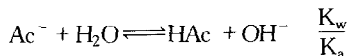
弱酸强碱盐的水解常数就是该弱碱的共轭酸的酸常数 K_a，

溶液的 pH 求算：$[H^+] = \sqrt{K_g \cdot C}$

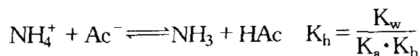
③弱酸弱碱盐：



以 NH_4Ac 为例，$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ 　$\frac{K_w}{K_b}$



$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$ 　$\frac{K_w}{K_a}$



$NH_4^+ + Ac^- \rightleftharpoons NH_3 + HAc$ 　$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$

弱酸弱碱盐的水解常数与酸常数和碱常数之积成反比，K_a、K_b 数值很小，所以 K_h通常较大，弱酸弱碱盐水解倾向较大。

溶液的 pH 求算：$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$，

弱酸弱碱盐溶液的 pH 值与盐的浓度无关，仅决定于弱酸和弱碱电离常数的相对大小。

注：对于几种弱酸弱碱组成的盐，如：$Al_2(CO_3)_3$、Al_2S_3、Cr_2S_3、$(NH_4)_2S$ 等，水

解产物是气体或沉淀，促使水解反应进行完全：$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

④水解平衡的移动：

盐类水解的程度主要决定于盐的本性和水解产物的性质，外界因素如温度、浓度、酸度的改变对水解平衡也有很重要的影响。

i. 盐的浓度：弱酸强碱盐和强酸弱碱盐，盐的浓度越小水解程度越大，稀释溶液平衡向水解方向移动。将 Na_2SiO_3 稀释则可析出 H_2SiO_3 沉淀。弱酸弱碱盐的水解不受浓度的影响。

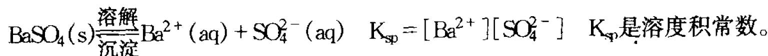
ii. 温度：水解是吸热反应，升温可以促进水解反应的进行，使水解常数增大。在分析化学或无机制备中，常采用加热法促进水解，达到分离和合成的目的。

iii. 酸度：水解反应常使溶液呈现酸性或碱性，通过控制溶液的酸碱度通常可以促进或抑制水解反应。如：欲除去溶液中的 CO_3^{2-}，常加酸，由于酸中和了 CO_3^{2-} 水解产生的 OH^- 而促进水解，生成 HCO_3^-，进一步水解成 H_2CO_3，加热溶液达到除去 CO_3^{2-} 的目的。配制 Na_2S 水溶液时，为防止 Na_2S 水解逸出 H_2S，必须加入 NaOH。

(二)沉淀溶解平衡

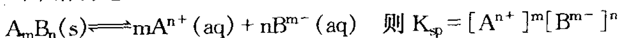
1 溶度积与溶解度

任何物质在水中总是或多或少可以溶解的，通常把溶解度小于 0.01g/100g 水的物质成为难溶物，难溶物在水中存在着溶解与沉淀的动态平衡关系，如



$$BaSO_4(s) \underset{沉淀}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$ K_{sp} 是溶度积常数。

当难溶物电解质的正负离子组成比不是 1:1 型时，如：



$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq) \quad 则\ K_{sp} = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n$$

通过溶度积常数可以比较物质的溶解能力，除此以外还可以用溶解度来表示物质的溶解能力，溶度积和溶解度之间可以相互计算。

若难溶电解质离子在溶液中不发生任何化学反应且难溶电解质一步完全电离，则

对于 1:1 型难溶电解质，$s = \sqrt{K_{sp}}$；

对于 1:2 或 2:1 型难溶电解质，$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$

对于 A_mB_n 型难溶电解质，$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$

注：对同类型的难溶电解质，K_{sp} 的大小可以表示溶解度的相对大小，K_{sp} 越大，S 越大；但不同类型的难溶电解质不能通过 K_{sp} 直接比较它们溶解度的大小。

溶度积规则

根据溶度积常数可以判断沉淀、溶解反应进行的方向。某难溶电解质溶液中，其离子浓度系数方次之积称离子积，用 Q_i 表示，如 $Mg(OH)_2$，$Q_i = c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-)$。

①$Q_i < K_{sp}$，溶液为不饱和溶液，若体系中有固体存在，沉淀逐渐溶解直至溶液饱和；

②$Q_i = K_{sp}$，溶液为饱和溶液，达到沉淀溶解动态平衡；

③$Q_i > K_{sp}$，溶液为过饱和溶液，反应向生成沉淀的方向进行直至溶液饱和。

沉淀溶解平衡的影响因素

(1)同离子效应：

向难溶电解质饱和溶液中加入含相同离子的强电解质会使难溶电解质的溶解度降低，该现象称为同离子效应。

应用：①在定量分析中，往往加入过量的沉淀剂使被沉淀的离子沉淀完全。但是存在溶解沉淀平衡，无论加入多大浓度的沉淀剂，被沉淀离子也不可能从溶液中绝迹，通常被沉淀离子浓度小于 $10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ 时，可认为沉淀完全，要求沉淀剂一般过量 20% - 50%。

②在定量分离沉淀时，利用同离子效应选择合适的洗涤剂来减小洗涤过程中沉淀损失，降低测定误差。

(2)盐效应：

向难溶电解质饱和溶液中加入不含相同离子的强电解质，将使难溶电解质的溶解度增大，该现象称为盐效应。

盐效应的产生，是由于溶液中离子强度增大而使有效浓度(活度)减小所造成的。当加入含共同离子的强电解质时，也有盐效应。但盐效应对溶解度影响较小，同离子效应却可以使溶解度减小几个数量级，因此在一般计算中，特别是在较稀溶液中不必考虑盐效应。

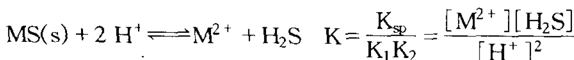
(3)酸效应：

某些难溶的氢氧化物和弱酸盐，其溶解度受到酸度的影响，该影响称为酸效应。

不同难溶氢氧化物 K_{sp} 不同，分子式不同，它们沉淀所需的 pH 值也不同，可通过控制溶液的 pH 值使金属离子沉淀或使沉淀溶解，达到分离的目的。

硫化物的 K_{sp} 相差很大，在用酸溶解硫化物(或用 H_2S 使金属离子沉淀为硫化物)时，体系中同时存在硫化物的沉淀溶解平衡及 H_2S 的电离平衡。应用多重平衡规则，可以导出用 1L 盐酸溶解 0.10mol 硫化物 MS 所需 H^+ 离子浓度的

公式：



$$MS(s) + 2H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + H_2S \quad K = \frac{K_{sp}}{K_1K_2} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}$$

$[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_1K_2[M^{2+}][H_2S]}{K_{sp}}}$　　其中$[H_2S]$为H_2S饱和溶液的浓度，约为$0.1mol \cdot L^{-1}$

(4)络合效应：

进行沉淀反应时，若溶液中存在能与构晶离子生成可溶性络合物的络合剂，则反应向沉淀溶解的方向进行，影响沉淀的完全程度，甚至不产生沉淀，这种影响称为络合效应。

4 分步沉淀

若一种沉淀剂可使溶液中多种离子产生沉淀时，则可以控制条件，使这些离子先后分别沉淀，这种现象称为分步沉淀。

例如，在含有$0.1mol \cdot L^{-1}$的Cl^-和I^-的溶液中，逐渐加入$AgNO_3$可能发生下列反应：



$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow \qquad K_{sp} = 1.56 \times 10^{-10}$



$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow \qquad K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16}$

从它们的溶度积可算出 AgCl 和 AgI 开始发生沉淀所需的$[Ag^+]$，

Cl^-开始沉淀时需要$[Ag^+]$为：$[Ag^+] = \dfrac{1.56 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.56 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1}$

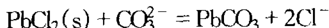
I^-开始沉淀时需要$[Ag^+]$为：$[Ag^+] = \dfrac{1.5 \times 10^{-16}}{0.1} = 1.5 \times 10^{-15} mol \cdot L^{-1}$

向混合溶液中滴加$AgNO_3$，先析出 AgI，随着滴入Ag^+量增加，AgI 不断析出，$[I^-]$不断降低，$[Ag^+]$逐渐增大，当$[Ag^+]$增大到$1.56 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1}$时，AgCl 沉淀才开始析出，此时溶液中$[I^-] = 1 \times 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$，可认为$I^-$沉淀完全，继续滴加$Ag^+$，析出 AgCl 沉淀，从而$I^-$、$Cl^-$分步沉淀。

利用分步沉淀原理，可使不同离子得以分离，而且沉淀的溶度积相差愈大，分离愈完全。

5 沉淀的转化

在含有沉淀的溶液中，加入适当试剂，与某一离子结合成更难溶的物质，称为沉淀的转化。例如：在$PbCl_2$的沉淀中，加入Na_2CO_3溶液后又生成一种新的沉淀$PbCO_3$。



$PbCl_2(s) + CO_3^{2-} = PbCO_3 + 2Cl^-$

这一反应所以能够发生，是由于生成了更难溶解的$PbCO_3$沉淀，降低了溶液

中$[Pb^{2+}]$，破坏了 $PbCl_2$的溶解平衡，使 $PbCl_2$溶解。

(三)氧化还原平衡

基本概念

(1)氧化还原方程式配平：

基本要求：首先，氧化剂和还原剂的氧化数变化必须相等；其次，方程式两边的各种元素的原子数必须相等。

②配平步骤：

ⅰ.标出氧化数有变化的元素的氧化数，求出氧化剂元素氧化数降低的值和还原剂元素氧化数增加的值；

ⅱ.调整系数，使氧化数变化相等；

ⅲ.配平反应前后氧化数未发生变化的原子数，一般用观察法配平。

(2)氧化还原电对、可逆电对与不可逆电对、对称电对与不对称电对

同一元素氧化态与还原态构成电子对称氧化还原电对，记作：氧化态/还原态，如 Zn^{2+}/Zn。

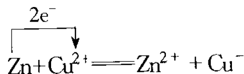
①可逆电对与不可逆电对：在氧化还原反应任一瞬间，都能迅速建立起氧化还原平衡，其显示的实际电位与按能斯特方程计算所得理论电位相符，此电对为可逆电对；否则为不可逆电对。

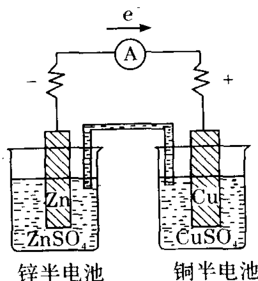
②对称电对与不对称电对：氧化态与还原态系数相同，如 Fe^{3+}/Fe^{2+}、MnO_4^-/Mn^{2+}等为对称电对；氧化态与还原态的系数不同，如 I_2/I^-、$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$等为不对称电对。

原电池

原电池是由氧化还原反应产生电流，使化学能转变为电能的装置。

(1)氧化还原反应与原电池：氧化还原反应有电子从还原剂向氧化剂转移，如：





若氧化剂与还原剂直接接触，电子的流动是无序的，不会形成电流。此时物质的化学能转变为热能。如果按照如图所示装置将锌和锌盐溶液与铜和铜盐溶液分开为两个半电池，即锌半电池和铜半电池；外电路用导线接通，半电池用盐桥沟通，这样就制得铜锌原电池，在外电路中可检测到电流的产生。原电池中锌失电子转变为 Zn^{2+}，电子从锌极出来，经外电路到达

铜电极,溶液中的 Cu^{2+} 得到电子析出单质铜。

反应表示如下:锌电极(负极):氧化反应 $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

铜电极(正极):还原反应 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$



电池反应:氧化还原反应 $Zn + Cu^{2+} \xlongequal{} Zn^{2+} + Cu$ (2e 由 Zn 转移至 Cu^{2+})

(2)原电池的表示方法:$(-)Zn \mid Zn^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \parallel Cu^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \mid Cu(+)$

①括号里的+、-号表示正负极,电子流入一极为正极(发生还原反应),电子流出一极为负极(发生氧化反应);

②习惯上负极写在左边,正极写在右边;

③两相界面或不相混的两种溶液用"|",盐桥用"‖";

④气体须注明温度、压强,不加注明时则默认温度为25℃,压强为1标准大气压;溶液须注明浓度;

⑤对于气体或者均相反应,反应物不能作电极的电池,用惰性材料做电极;

⑥电解质溶液写在两极之间,靠近相应的电极。

如:$Pt, H_2(P = 101325Pa, 25℃) \mid HCl\ (0.1mol \cdot L^{-1}) \mid AgCl(s), Ag$

电极电势和标准电极电势

(1)电极电势和标准电极电势的确定:

铜锌原电池的电流方向说明锌电极的电势比铜电极的电势更负。若将 Cu^{2+}/Cu 电对和 Ag^+/Ag 电对组成原电池,会发现电流由银电极流向铜电极,说明铜电极的电势比银电极的电势更负。当外界条件一定时,金属越活泼,溶解成离子的倾向越大,离子沉积的倾向越小,达平衡时,电极电势越低;反之,电极的电势越高。

如果测量出金属的电极电势,则可以比较金属及其离子在溶液中得失电子能力的强弱,判别溶液中氧化剂、还原剂的强弱。

要想获得各种电极电势差的相对大小,须选用一个通用的标准电极——标准氢电极。将铂片表面镀上一层多孔的铂黑,放入氢离子浓度为 $1mol \cdot L^{-1}$ 的溶液中,并通入压力为101.3kPa的氢气流,使铂黑电极上吸附的氢气达到饱和,这样的电极叫做标准氢电极,规定该电极的电势为零:$\Phi^\theta = 0.0000V$。

标准氢电极与其他各种标准状态下的电极组成原电池,标准氢电极作负极,用实验方法测得该原电池的电动势数值就是该电极的标准电极电势($\Phi^\theta_{氧化态/还原态}$)。

例如:$(-)Pt, H_2(p^\theta) \mid H^+(1mol \cdot L^{-1}) \parallel Cu^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \mid Cu(+)$,测得电池的电动势为+0.337V,

$E^{\theta} = \Phi^{\theta}_{(+)} - \Phi^{\theta}_{(-)} = \Phi^{\theta}_{cu^{2+}/Cu} - \Phi^{\theta}_{H^{+}/H_2} = 0.337\ V$，所以 $= \Phi^{\theta}_{cu^{2+}/Cu} = +0.337V$。

用同样方法可确定其他各种电极包括非金属及一些复杂化合物的标准电极电势。对于某些与水剧烈反应而不能直接测定的电极，如 Na^{+}/Na，F_2/F^{-} 等可通过热力学数据间接求算。

(2)标准电极电势表及其应用：

列出一些物质在水溶液中的标准电极电势，组成标准电极电势表，分为酸表和碱表。

注意：①如果在电极反应中 H^{+} 无论在反应物还是在生成物中出现皆查酸表；

②在电极反应中有 OH^{-} 出现时应查碱表；

③在电极反应中没有 H^{+} 或 OH^{-} 出现时，可以从存在状态来考虑。如 $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$，$Fe^{3+}$ 只能在酸性条件下存在，故在酸表中查此电对的电势；表现两性的金属和其阴离子盐的电对应查碱表，如 ZnO_2^{2-}/Zn 的标准电极电势应查碱表。

④介质没有参与电极反应的电势也列在酸表中，如 $Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$。

(3)标准电极电势的应用：

①判断氧化剂和还原剂的强弱：标准电极电势越负，其还原型的还原性越强，氧化型的氧化性越弱，如 $\Phi^{\theta}_{cu^{2+}/Cu} = +0.337V$，$\Phi^{\theta}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.7628V$，金属锌是还原性比铜强的还原剂，相反 Cu^{2+} 是氧化性强的氧化剂。

注意用标准电极电势比较氧化性和还原性时，比较还原能力必须用它作为还原型时所对应的 Φ^{θ}，比较氧化能力则用其作为氧化型时所对应的 Φ^{θ}值。

标准电极电势表中最强的还原剂在电势表的右上方，最强的氧化剂在电势表的左下方。

②判断反应进行的方向：

在标准状态下，标准电极电势较大的电对的氧化型能氧化标准电极电势较小的电对的还原型；标准电极电势表中左下方的氧化型可以与右上方的还原型发生氧化还原反应。

利用标准电极电势判断氧化还原方向步骤如下：

ⅰ.根据氧化数的变化确定氧化剂和还原剂；

ⅱ.分别查出氧化剂电对和还原剂电对的标准电极电势；

ⅲ.以反应物中还原型电对作负极，以反应物中氧化型电对作正极，求出电池标准状态下的电动势：$E^{\theta} = \Phi^{\theta}_{(+)} - \Phi^{\theta}_{(-)}$，若 $E^{\theta} > 0$，则反应自发正向进行；若 $E^{\theta} < 0$，则反应逆向进行。

(3)求平衡常数：

在原电池中，体系在恒温恒压下的自由能减小等于体系所作的电功，$\Delta_r G = -nFE$，n 是在反应中电子的转移数，F 是法拉第常数 96.487kJ·V^{-1}·mol^{-1}，E 为电池电动势(V)。

若反应物和产物在标准状态时，电池的电动势为 E^θ，则 $\Delta_r G^\theta = -nFE^\theta$，根据标准自由能变和平衡常数的关系，

$\Delta_r G^\theta = -RTlnK = -2.303RT\lg K$，

可得 $E^\theta = 2.303\dfrac{RT}{nF}\lg K$，

298.15K 时，$\lg K = \dfrac{nE^\theta}{0.0592} = \dfrac{n[\Phi^\theta_{(+)} - \Phi^\theta_{(-)}]}{0.0592}$。

能斯特方程及其应用

(1)化学反应经常在非标准状态下进行，反应过程中电解质离子的浓度也时常要改变，实验发现电池的电动势除了和电池的本性(E^θ)有关外，还和电解质的浓度存在定量关系：

对于电池反应 $aA + bB = cC + dD$，$E = E^\theta - \dfrac{RT}{nF}\ln\dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

该方程称为能斯特方程，应用此式可计算任意条件下氧化还原反应的电动势，并判断反应进行的方向。当温度为 298K 时，

$$E = E^\theta - \frac{0.0592}{n}\lg\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

又因为 $E^\theta = \Phi_{(+)} - \Phi^\theta_{(-)}$，整理可得单个电极的能斯特方程，

$$\Phi = \Phi^\theta + \frac{0.0592}{n}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

其中$\dfrac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$表示电极反应中氧化型物质一边所有物质的起始相对浓度以其计量数为指数的幂乘积与还原型物质一边所有物质的起始相对浓度以其计量数为指数的幂的乘积之比。

注意：纯固体、纯液体的浓度为常数 1，离子浓度的单位为 mol·L^{-1}，气体用分压表示，

如：$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$，$\Phi^\theta = 1.229V$，$\Phi = 1.229 + \dfrac{0.0592}{4}\lg\dfrac{p_{O_2}[H^+]^4}{1}$

(2)能斯特方程的应用：

①可以求出离子浓度改变时电极电势变化的数值；

②往体系中加入配位剂或沉淀剂时，生成难溶化合物或配合物使得氧化型或还原型离子浓度减少，引起电极电势相应发生变化(如使得氧化型离子浓度减少

时，电势值变小，还原型的还原性增强；如使得还原型离子浓度减少时，电势值变大，氧化型的氧化性增强)；通过电极电势值的改变可以求配合物的稳定常数或难溶物质的离子积常数；

③考察离子浓度的改变对氧化还原反应方向的影响；

④考察介质的酸度对有 H^+ 或 OH^- 参与的氧化还原反应的影响：酸度可能影响氧化还原反应发生的方向，可能影响氧化还原反应的产物，可能影响氧化还原反应速度。

(四)络合平衡

1 稳定常数

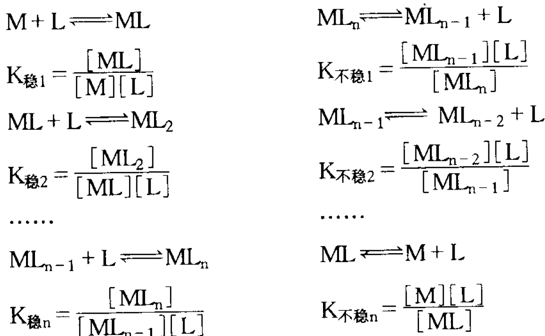
(1)对于 1:1 型络合物：$M+Y \rightleftharpoons MY$　M 为金属离子，Y 为配合剂。

$K_{稳}=\frac{[MY]}{[M][Y]}$；$K_{不稳}=\frac{[M][Y]}{[MY]}$　　$K_{不稳}=\frac{1}{K_{稳}}$。

稳定常数越大，生成配离子的倾向越大，配离子越稳定；不稳定常数越大，生成配离子的倾向越小，配离子越不稳定。

同类型配合物稳定常数的大小，直接反映配离子的稳定性大小，如 $Ag(NH_3)_2^+$、$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Ag(CN)_2^-$ 的 $K_{稳}$ 分别是 1.6×10^7，2.9×10^{13} 和 1.0×10^{21}，说明它们的稳定性依次增强，这些稳定常数形式都很麻烦，为了方便常用 lgK 表示。

(2)①对于 ML_n 型配合物，在溶液中存在逐级络合平衡和逐级离解平衡，对应相应的逐级稳定和不稳定常数：



$M+L \rightleftharpoons ML$　　　　$ML_n \rightleftharpoons ML_{n-1}+L$

$K_{稳1}=\frac{[ML]}{[M][L]}$　　　　$K_{不稳1}=\frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]}$

$ML+L \rightleftharpoons ML_2$　　　　$ML_{n-1} \rightleftharpoons ML_{n-2}+L$

$K_{稳2}=\frac{[ML_2]}{[ML][L]}$　　　　$K_{不稳2}=\frac{[ML_{n-2}][L]}{[ML_{n-1}]}$

……　　　　……

$ML_{n-1}+L \rightleftharpoons ML_n$　　　　$ML \rightleftharpoons M+L$

$K_{稳n}=\frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$　　　　$K_{不稳n}=\frac{[M][L]}{[ML]}$

对于非 1:1 型络合物，同一级的 $K_{不稳}$ 和 $K_{稳}$ 不是倒数关系，其存在关系 $K_{稳n}=\frac{1}{K_{不稳1}}$。

②逐级累积稳定常数，用 β_n 表示：第一级累积稳定常数 $\beta_1=K_{稳1}$；

第二级累积稳定常数 $\beta_2=K_{稳1}\cdot K_{稳2}$；

第 n 级累积稳定常数 $\beta_n = K_{稳1} \cdot K_{稳2} \cdots\cdots K_{稳n}$。

或 $\lg\beta_n \sum_{i=1}^{n}(\lg\beta i)$，最后一级累积稳定常数又称为总稳定常数，同样可求得总不稳定常数，则 $[ML] = \beta_1[M][L]$；$[ML_2] = \beta_2[M][L]^2$；……；$[ML_n] = \beta_n[M][L]^n$

金属离子缓冲溶液

弱酸及其盐或弱碱及其阳离子可组成酸碱缓冲溶液，络合物与配位体也组成金属离子缓冲溶液，对于 $M + Y \rightleftharpoons MY$　$K_{稳} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$，

所以 $[M] = K_{不稳}\frac{[MY]}{[Y]}$，$pM = pK_{不稳} + \lg\frac{c_{MY}}{c_Y}$

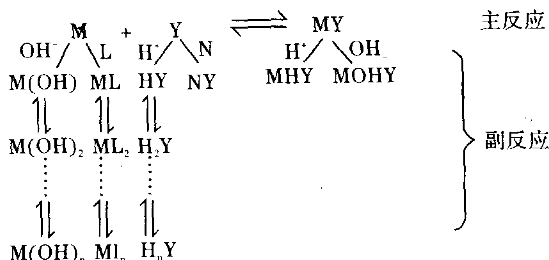
当 c_{MY} 与 c_Y 适当大时，加入少量的金属离子与配位体，金属离子的浓度基本不变。

副反应系数和条件稳定常数(络合平衡的移动)

将反应 $M + Y \rightleftharpoons MY$ 作为主反应，其他能影响主反应中的反应物或生成物平衡浓度的反应称为副反应，这些副反应的发生会影响络合平衡的移动。反应物的各种副反应不利于主反应的进行，而生成物的各种副反应则有利于主反应的进行。

根据平衡关系，把副反应的影响计算进去，得到总浓度与平衡浓度的比值称为副反应系数(α)，利用副反应系数可求出实际有效的稳定常数，即是条件稳定常数($K_稳$)。

(1)副反应：



①络合剂的酸效应和酸效应系数 $\alpha_Y(H)$：

由于溶液中存在的 H^+ 与络合剂形成其共轭酸而降低了络合剂的平衡浓度，从而降低了络合剂参加主反应能力的现象称为酸效应，H^+ 引起副反应时的副反应系数称为酸效应系数，用 $\alpha_Y(H)$ 表示，

$$\alpha_Y(H) = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + \beta_1^H[Y][H^+] + \beta_2^H[Y][H^+]^2 + \cdots\cdots + \beta_n^H[Y][H^+]^n}{[Y]}$$

$$= 1 + \beta_1^H[H^+] + \beta_2^H[H^+]^2 + \cdots\cdots + \beta_n^H[H^+]^n$$

上式中[Y]为络合剂 Y 的平衡浓度；[Y′]为未参加主反应的络合剂的总浓度；$\alpha_Y(H)$表示未参加主反应的络合剂总浓度是 Y 的平衡浓度的多少倍；β_1^H、β_2^H、…β_n^H 为络合剂的逐级质子化常数。

由上式可以看出，$[H^+]$越大，$\alpha_Y(H)$值越大，酸效应越严重。

②络合剂的共存离子效应和共存离子效应系数 $\alpha_Y(N)$：

溶液中除了金属离子 M 能与 Y 络合外，共存离子 N 也能与 Y 络合，此络合反应也会降低络合剂参加主反应的能力，这种由共存离子引起的副反应称为共存离子效应，共存离子效应的副反应系数称为共存离子效应系数，用 $\alpha_Y(N)$表示，



$\alpha_Y(N)=\frac{[Y']}{[Y]}=\frac{[NY]+[Y]}{[Y]}=1+K_{NY}[N]$，$K_{NY}$为 NY 的稳定常数；若既存在酸效应又存在共存离子效应，则络合剂总的副反应系数

$\alpha_Y=\alpha_Y(H)+\alpha_Y(N)-1$。

③金属离子 M 的络合效应和络合效应系数：

由于其他络合剂存在使金属离子参加主反应能力降低的现象称为络合效应，络合剂引起的副反应系数称为络合效应系数 $\alpha_M(L)$，

同理 $\alpha_M(L)=1+\beta_1[L]+\beta_2[L]^2+\cdots+\beta_n[L]^n$。

④金属离子 M 的水解效应：

当溶液的酸度较低时，金属离子因水解形成各种羟基或多核羟基络合物而引起水解效应，$\alpha_M(OH^-)=1+\beta_1[OH^-]+\beta_2[OH^-]^2+\cdots+\beta_n[OH^-]^n$

⑤MY 的副反应及副反应系数：

在较高酸度下，MY 生成酸式络合物 MHY；在较低酸度下，MY 生成碱式络合物 MOHY，均有利于主反应的发生。但由于酸式、碱式络合物一般不太稳定，故在多数计算中忽略不计。

(2)条件稳定常数：

当有副反应发生时，主反应的平衡用条件稳定常数 K'_{MY}来表示，未参加主反应的金属离子 M、Y 和 MY 的总浓度分别为[M′]、[Y′]和[MY′]，

则 $K'_{MY}=\frac{[MY']}{[M'][Y']}=\frac{[MY]}{a_M[M][Y]a_Y}=\frac{K_{MY}}{a_Ma_Y}$

K'_{MY}又可称为表观稳定常数，[M′]、[Y′]称为表观浓度，

$\lg K'_{MY}=\lg K_{MY}-\lg\alpha_M-\lg\alpha_Y$

二、滴定分析法

(一)基本概念



滴定分析法

滴定分析法又叫容量分析法。这种方法是将一种已知准确浓度的试剂溶液

（标准溶液），滴加到被测物质的溶液中，或者是将被测物质的溶液滴加到标准溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应为止，然后根据试剂溶液的浓度和用量，计算被测物质的含量。主要包括酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法及沉淀滴定法等。

2 滴定剂

已知准确浓度的试剂溶液称为滴定剂。

3 滴定

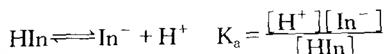
将滴定剂从滴定管加到被测物质溶液中的过程。

4 化学计量点

加入的标准溶液与被测物质定量反应完全时。

5 指示剂

酸碱指示剂一般是弱的有机酸或有机碱，它的酸式及其共轭碱式具有不同的颜色。当溶液的 pH 值改变时，指示剂失去质子由酸式变成碱式，或得到质子由碱式变成酸式，结构上的变化引起颜色的改变。指示剂的酸式 HIn 和碱式 In^- 在溶液中达到平衡：



$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+ \quad K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

6 指示剂的理论变色点

当$\frac{[In^-]}{[HIn]}=1$，此时溶液 $pH=pK_a$，称为指示剂的理论变色点。

7 指示剂的变色范围

当$\frac{[In^-]}{[HIn]}\geqslant 10$，此时溶液 $pH\geqslant pK_a+1$，溶液呈现 In^- 的颜色；当$\frac{[In^-]}{[HIn]}\leqslant 0.1$，此时溶液 $pH\leqslant pK_a-1$，溶液呈现 HIn 的颜色。

所以 $pH=pK_a\pm 1$，就是指示剂的变色范围。

8 滴定终点

指示剂正好发生颜色变化的转变点。

9 终点误差

滴定终点与计量点不一定恰好符合，由此造成的分析误差。

10 标准溶液

已知准确浓度的溶液，能用于直接配制或者标定标准溶液的物质称为基准物质。标准溶液的配制：(1)直接法，(2)标定法。

滴定度

每毫升滴定剂溶液相当于被测物质的质量(g 或 mg),常以 T_{M_1/M_2} 表示,其中 M_1 是滴定剂溶液中溶质的分子式,M_2 是被测物质的分子式,例如每毫升 $K_2Cr_2O_7$ 溶液恰好能与 0.005000g Fe 反应,则此 $K_2Cr_2O_7$ 溶液对 Fe 的滴定度可表示为 $T_{K_2Gr_2O_7/Fe}=0.005000$ g/ml。如果固定试样称量,滴定度可表示为 1ml 滴定剂溶液相当于被测物质的百分含量。

直接滴定法

即用标准溶液直接滴定待测物质,直接滴定法最常用和最基本的滴定法,适合直接滴定具备以下条件:

(1)反应具有确定的化学计量关系

(2)反应必须定量进行,通常要求达到 99.9% 以上

(3)必须具有较快的反应速度

(4)必须有适当简便的方法确定终点。

返滴定法

当试液中的待测物质与滴定剂反应很慢(如 Al^{3+} 与 EDTA 的反应),或者用滴定剂直接滴定固体试样(如用盐酸滴定固体 $CaCO_3$)时,反应不能立即进行,用返滴定法测定,先加入准确过量的标准溶液,使与试液中的待测物质或固体试样进行反应,在反应完成后,再用另一种标准溶液滴定剩余的标准溶液,该方法称为返滴定法。有时由于反应缺少合适的指示剂时也可用返滴定法。

置换滴定法

当待测组分所参与的反应不按一定的反应式进行或伴有副反应发生,用置换滴定法。用适当的试剂与待测组分反应,使其定量的置换为另一种物质,再用标准溶液滴定生成的这种物质,例如用 $Na_2S_2O_3$ 不能用来直接滴定 $K_2Cr_2O_7$ 及其他强氧化剂,因为在酸性条件下,强氧化剂可将 $S_2O_3^{2-}$ 氧化成 $S_4O_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等的混合物,反应无定量关系,但是如果在 $K_2Cr_2O_7$ 的酸性溶液中加入过量 KI,与 $K_2Cr_2O_7$ 反应生成 I_2,即可用 $Na_2S_2O_3$ 滴定生成的 I_2。该方法用于以 $K_2Cr_2O_7$ 标定 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液。

间接滴定法

不能与滴定剂直接起反应的物质有时可以通过另外的化学反应以滴定法间接进行测定,如将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 后,用硫酸溶解,再用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $C_2O_4^{2-}$,从而间接测定 Ca^{2+}。

(二)酸碱滴定

以酸碱反应为基础的滴定分析方法，滴定剂一般都是强碱或强酸，被滴定的是各种具有碱性或酸性的物质。

1 滴定曲线

以滴定剂加入量或中和百分数为横坐标，以 pH 值为纵坐标来绘制曲线，就得到酸碱滴定曲线。例如，$0.1000mol\cdot L^{-1}$ NaOH 滴定 20.00mL $0.1000mol\cdot L^{-1}$ HCl。

(1)滴定前　溶液的酸度等于 HCl 的原始浓度。$[H^+]=0.1000mol\cdot L^{-1}$

pH = 1.00

(2)滴定开始至化学计量点前　溶液的酸度取决于剩余 HCl 的浓度。

例如，当滴入 NaOH 溶液 19.98mL 时，

$$[H^+]=0.1000\times\frac{0.02}{20.00+19.98}=5.00\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}\quad pH=4.30$$

(3)化学计量点时　已滴入 NaOH 溶液 20.00mL，溶液呈中性。

$[H^+]=[OH^-]=1.00\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$　pH = 7.00

(4)化学计量点后　溶液的碱度取决于过量 NaOH 的浓度。

例如滴入 NaOH 溶液 20.02mL 时，

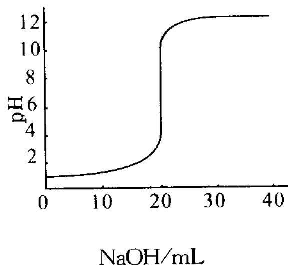
$$[OH^-]=0.1000\times\frac{0.02}{20.00+20.02}=5.00\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}\ pOH=4.30\ pH=14.00-4.30=9.70$$

以 NaOH 的加入量(或中和百分数)为横坐标，以 pH 值为纵坐标来绘制曲线，如图所示。

如果以 HCl 滴定 NaOH，滴定曲线的形状相同，但位置相反。

2 滴定突跃

化学计量点前后滴定由不足 0.1% 到过量 0.1%，溶液的 pH 值变化形成滴定曲线中的突跃部分，右图突跃部分 pH：4.30～9.70。



3 酸碱指示剂的选择

为减小测定误差，指示剂的理论变色点应尽量接近反应的化学计量点。凡能在 pH 4.30～9.70 以内变色的指示剂都可保证足够的准确度，滴定终点选在过渡色。

甲基橙：(红) 3.1 $\xleftrightarrow{\text{橙}}$ 4.4(黄)　　4.0(橙)

甲基红：(红) 4.4 $\xleftrightarrow{\text{橙}}$ 6.2(黄)　　5.1(橙)

酚酞：（无）8.0 ⟷ 9.6(红)　9.0(浅红)

4 影响突跃大小的因素

(1)溶液的浓度：

酸碱的浓度越大，突跃越大；酸碱浓度增大10倍，突跃部分的pH变化范围增加约2个单位。

(2)被滴酸碱的K_a或K_b：

当酸碱的浓度一定时，酸或碱越强，即K值越大，突跃范围越大。

突跃越大，越有利于滴定；如果酸碱的浓度太低，或者酸碱太弱，则滴定突跃太小，就不能利用一般的酸碱指示剂确定滴定终点，无法进行准确滴定。

5 酸碱被准确滴定的条件

(1)一元弱酸弱碱：保证滴定误差不超过0.1%，通常以$cK_a \geq 10^{-8}$或$cK_b \geq 10^{-8}$来判断弱酸弱碱能否准确滴定。

(2)多元弱酸弱碱：①H^+或OH^-被准确滴定：$cK_a \geq 10^{-8}$或$ck_b \geq 10^{-8}$；

②分步滴定：相邻两级K_a或K_b的比值要大于10^5。

例如：以$0.1000 mol \cdot L^{-1}$ NaOH滴定$0.1000 mol \cdot L^{-1}$ $H_2C_2O_4$($K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$；$K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$)，

由于$K_{a1}/K_{a2} < 10^5$，滴定至$NaHC_2O_4$突跃时，已有$Na_2C_2O_4$生成，故只有一个突跃，无法分步滴定，但可按二元酸一次滴定。

以$0.1000 mol \cdot L^{-1}$ NaOH滴定$0.1000 mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4($K_{a1} = 7.6 \times 10^{-3}$；$K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$；$K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$)，$cK_{a1} \geq 10^{-8}$，$K_{a1}/K_{a2} > 10^5$；$cK_{a2} \geq 10^{-8}$，$K_{a2}/K_{a3} > 10^5$；$cK_{a3} < 10^{-8}$，所以滴定$H_3PO_4$出现2个突跃，且到第一、二化学计量点可以准确滴定。

6 HCl和NaOH标准溶液的配制和标定

(1)HCl标准溶液：

①间接配制：市售浓HCl(HCl% = 36.5%，$\rho = 1.19 g \cdot mL^{-1}$，$C = 12 mol \cdot L^{-1}$)稀释制得。

②标定：无水Na_2CO_3，甲基橙作指示剂；

硼砂$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，甲基红作指示剂。

($Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$)

(2)NaOH标准溶液：①间接配制：分析纯固体加水配制而成。

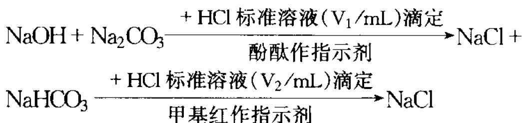
②标定：邻苯二甲酸氢钾，酚酞作指示剂；

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$，酚酞作指示剂。

酸碱滴定的应用示例

(1)混合碱($NaOH$ 与 Na_2CO_3)的分析:

①双指示剂法:称取一定量试样配成溶液,



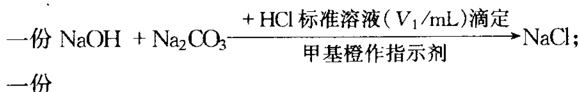
$$NaOH + Na_2CO_3 \xrightarrow[\text{酚酞作指示剂}]{+HCl\text{标准溶液}(V_1/mL)\text{滴定}} NaCl +$$

$$NaHCO_3 \xrightarrow[\text{甲基红作指示剂}]{+HCl\text{标准溶液}(V_2/mL)\text{滴定}} NaCl$$

$$Na_2CO_3\% = \frac{\frac{1}{2} \times c_{HCl} \times 2V_2 \times M_{Na_2CO_3}}{m_s \times 1000} \times 100;$$

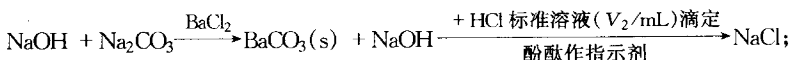
$$NaOH\% = \frac{c_{HCl} \times (V_1 - V_2) M_{NaOH}}{m_s \times 1000} \times 100$$

2$BaCl_2$法:一定量被测试样,溶解于一定体积已除去二氧化碳的蒸馏水中,分成两等份进行滴定:



$$\text{一份 } NaOH + Na_2CO_3 \xrightarrow[\text{甲基橙作指示剂}]{+HCl\text{标准溶液}(V_1/mL)\text{滴定}} NaCl;$$

一份



$$NaOH + Na_2CO_3 \xrightarrow{BaCl_2} BaCO_3(s) + NaOH \xrightarrow[\text{酚酞作指示剂}]{+HCl\text{标准溶液}(V_2/mL)\text{滴定}} NaCl;$$

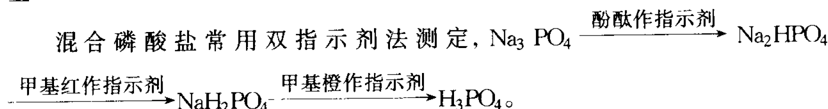
(注意:为了防止 $BaCO_3(s)$溶解,此处指示剂不能用甲基橙)

$$NaOH\% = \frac{c_{HCl} V_2 M_{NaOH}}{m_s \times 1000} \times 100;$$

$$Na_2CO_3\% = \frac{\frac{1}{2} c_{HCl} \times (V_1 - V_2) \times M_{Na_2CO_3}}{m_s \times 1000} \times 100$$

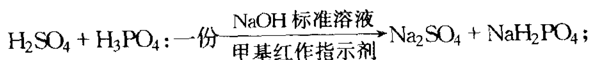
Na_2CO_3和 $NaHCO_3$混合物试样,也可采用双指示剂法或 $BaCl_2$法。双指示剂法操作与上同,但应注意此时滴定 Na_2CO_3所消耗 HCl 的体积为 $2V_1$,而滴定 $NaHCO_3$所消耗 HCl 的体积为($V_2 - V_1$),据此计算混合物中 Na_2CO_3和 $NaHCO_3$的含量。

采用 $BaCl_2$法时,操作略有不同,试样溶液在加入 $BaCl_2$之前,先在溶液中加入准确过量的 NaOH 溶液,使 $NaHCO_3$转化为 Na_2CO_3,再使 Na_2CO_3转化成 $BaCO_3(s)$,过量 NaOH 以酚酞作指示剂用酸标准溶液返滴定。

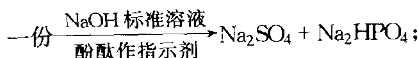


混合磷酸盐常用双指示剂法测定,$Na_3PO_4 \xrightarrow{\text{酚酞作指示剂}} Na_2HPO_4 \xrightarrow{\text{甲基红作指示剂}} NaH_2PO_4 \xrightarrow{\text{甲基橙作指示剂}} H_3PO_4$。

(2)混合酸分析:(双指示剂法)



$H_2SO_4 + H_3PO_4$：一份$\xrightarrow[\text{甲基红作指示剂}]{NaOH\text{标准溶液}} Na_2SO_4 + NaH_2PO_4$；



一份$\xrightarrow[\text{酚酞作指示剂}]{NaOH\text{标准溶液}} Na_2SO_4 + Na_2HPO_4$；

根据反应的化学计量关系计算混合酸中各组分的浓度。

(3)极弱酸的滴定：

利用化学反应使其转变成较强的酸再进行滴定(弱酸的强化)，例如：硼酸是极弱的酸，$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$ $K_a = 5.8\times10^{-10}$，由于酸的强度极弱，不能用NaOH准确滴定。如果往溶液中加入大量的甘油或甘露醇，则能大大增强硼酸的电离。又如H_3PO_4的K_{a3}很小，通常只能当成二元酸被滴定，但如果加入钙盐，此时由于生成$Ca_3(PO_4)_2$沉淀，则可以继续滴定HPO_4^{2-}。

(4)氮的分析：

①甲醛法：(弱酸强化)

甲醛与铵盐作用生成等物质的量的酸，$4NH_4^+ + 6HCHO = (CH_2)_6N_4 + 4H^+ + 6H_2O$，再以酚酞作指示剂，用NaOH标准溶液进行滴定。

②蒸馏法：

试样用浓H_2SO_4消化分解，有时还需加入催化剂，使其中各种含氮化合物都转化成NH_3，并与H_2SO_4结合为$(NH_4)_2SO_4$，加入浓NaOH，将NH_3蒸馏出来，吸收在H_3BO_3中。最后用甲基红和溴甲酚绿混合指示剂，用标准硫酸滴定至灰色为终点。或用标准盐酸和硫酸吸收，过量的酸以NaOH标准溶液进行返滴定，以甲基橙或甲基红为指示剂。

(5)磷分析：

在硝酸介质中，磷酸与钼酸铵反应，生成黄色的磷钼酸铵沉淀：$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 2NH_4^+ + 25H^+ \rightleftharpoons (NH_4)_2H[PMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O\downarrow + 11H_2O$，过滤后将沉淀溶解于准确过量的NaOH标准溶液中，$(NH_4)_2H[PMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O\downarrow + 27OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 2NH_3 + 16H_2O$，过量的NaOH用$HNO_3$标准溶液返滴至酚酞刚好褪色为终点(pH≈8)，发生以下反应：OH^-(过剩)$+ H^+ \rightleftharpoons H_2O$，$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$，$2NH_3 + H^+ \rightleftharpoons 2NH_4^+$，所以磷的计量系数为1/24，试样中磷的百分含量为

$$P\% = \frac{(c_{NaOH}V_{NaOH} - c_{HNO_3}V_{HNO_3})\times\frac{1}{24}\times Mp}{m_s\times1000}\times100$$

(6)硅分析：

硅酸盐试样中SiO_2含量的测定在生产上的例行分析一般采用硅氟酸钾容量法。试样用KOH熔融，使其转化为可溶性硅酸盐K_2SiO_3，K_2SiO_3在钾盐存在下

与 HF 作用：$K_2SiO_3 + 6HF \rightleftharpoons K_2SiF_6\downarrow + 3H_2O$，过滤后用氯化钾－乙醇溶液洗涤 K_2SiF_6 沉淀，再加入沸水，使氟硅酸钾水解而释放出 HF：$K_2SiF_6 + 3H_2O \rightleftharpoons 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$，用 NaOH 标准溶液滴定反应生成的 HF，由所消耗的 NaOH 标准溶液的体积数计算 SiO_2 含量。

$$SiO_2\% = \frac{c_{NaOH}V_{NaOH}\times\frac{1}{4}M_{SiO_2}}{m_s\times 1000}\times 100$$

(三)络合滴定

络合滴定是以络合反应为基础的滴定分析方法。

络合滴定剂

由单基配位体形成的简单配位络合物，常存在逐级离解平衡，而且简单配位络合物不如由多基配位体所形成的螯合物稳定，所以单基配位体用作滴定剂的只有以 CN^- 为络合剂的氰量法和 Hg^{2+} 为中心离子的汞量法。

(1)汞量法：

用于滴定 Cl^- 和 SCN^- 等，通常以 $Hg(NO_3)_2$ 或 $Hg(ClO_4)_2$ 溶液作滴定剂，二苯胺基脲作指示剂：滴定反应：$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$；$Hg^{2+} + 2\ SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_2$，终点反应：过量 Hg^{2+} 与二苯胺基脲形成蓝紫色的螯合物来指示终点。

(2)氰量法：

用于滴定 Ag^+ 和 Ni^{2+} 等，以 KCN 溶液作滴定剂，

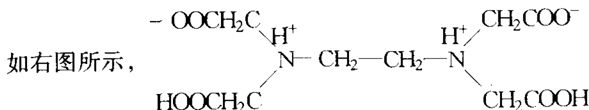
滴定反应：$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$；

$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$，

终点反应：$Ag^+ + Ag(CN)_2^- = AgCN\downarrow$

中心离子与多基配位体形成螯合物，比简单配位络合物更稳定，虽然也存在逐级络合现象，但适当控制条件就可得到所需的络合物，而且有的螯合剂对金属离子具有一定的选择性。因此，螯合剂广泛用作滴定剂。

最常用的是氨羧络合剂，如乙二胺四乙酸(EDTA)，用 H_4Y 表示。其分子式如右图所示，



①当 H_4Y 溶于水时，如果溶液酸度较高，EDTA 的两个羧基可再接受 H^+ 形成 H_6Y^{2+}，这样 EDTA 就相当于六元酸，存在六级离解平衡，水溶液中存在 7 种 EDTA 型体。

②EDTA 在水中的溶解度小，故常用 EDTA 二钠盐，用 $Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$ 表示，

也简称为 EDTA。

③EDTA 能与大多数金属离子形成 1:1 型螯合物，在书写反应式时，应根据溶液 pH 将 EDTA 的主要型体写入反应式，为方便可用 H_2Y^{2-} 来代替，$M^{2+}+H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-}+2H^+$；$M^{3+}+H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-}+2H^+$，简写为 $M+Y \rightleftharpoons MY$，少数高价金属离子与 EDTA 不是形成 1:1 螯合物，如 Mo(V)与 EDTA 形成 2:1 螯合物。

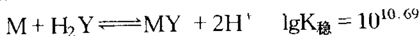
④EDTA 与金属离子还可形成酸式或碱式螯合物，但它们大多都不很稳定，一般忽略不计。

⑤EDTA 与无色金属离子生成无色的螯合物，与有色金属离子一般生成颜色更深的螯合物。

络合滴定曲线

在络合滴定中，若被滴定的是金属离子，随着络合剂的加入金属离子不断被络合，浓度不断减小，当达到化学计量点附近时，溶液的 pM 值发生突变，利用适当的方法可以指示终点完成滴定，以加入络合剂的体积或滴定百分数为横坐标，以 pM 为纵坐标，绘制络合滴定曲线。

例如：在 pH=12.5 的强碱介质中，以 $0.01000mol \cdot L^{-1}$EDTA 二钠盐标准溶液滴定 20.00mL $0.01000mol \cdot L^{-1}Ca^{2+}$ 溶液过程中 pCa 的变化情况。



$M+H_2Y \rightleftharpoons MY+2H^+ \quad lgK_{稳}=10^{10.69}$

$K_{稳}$很大，可认为滴入的 EDTA 完全与 MY 反应，反应产生 H^+，随着反应的进行，溶液 pH 下降，到化学计量点时，pH=11.8，此时酸效应影响可忽略，又无其他共存离子，所以该体系可视为无副反应的滴定体系。

(1)滴定前　溶液中的$[Ca^{2+}]=0.01000mol \cdot L^{-1}$　pCa=2.00

(2)滴定开始至化学计量点前体系中的$[Ca^{2+}]$取决于剩余 Ca^{2+} 的浓度。

例如，滴入 EDTA 溶液 19.98mL 时，

$$[Ca^{2+}]=0.01000\times\frac{20.00-19.98}{20.00+19.98}=5.012\times10^{-6}mol \cdot L^{-1} \quad pCa=5.30$$

(3)化学计量点时，溶液中$[Ca^{2+}]_{sp}=[Y]_{sp}$，$[CaY]\approx\frac{c_{Ca}}{2}$，

$$K_{CaY}=\frac{[CaY]}{[Ca^{2+}][Y]}=\frac{c_{Ca}}{2[Ca^{2+}]_{sp}^2}$$

所以$[Ca^{2+}]_{sp}=\sqrt{\frac{c_{Ca}}{2 \cdot K_{CaY}}}=\sqrt{\frac{0.01000}{2\times10^{10.69}}}=10^{-5.50}mol \cdot L^{-1} \quad pCa_{sp}=6.50$

(4)化学计量点后溶液中[Y]决定于 EDTA 的过量浓度。

例如：滴入 20.02mL EDTA 时：$[Y]=0.01000\times\frac{20.02-20.00}{20.00+20.02}=4.998\times$

$10^{-6}mol \cdot L^{-1}$，$[Ca^{2+}] = \frac{[CaY]}{K_{CaY} \cdot [Y]} = \frac{0.01000 \times \frac{20.00}{20.00+20.02}}{10^{10.69} \times 4.998 \times 10^{-6}} = 10^{-7.69} mol \cdot L^{-1}$

pCa = 7.69

如此逐一计算，将计算结果列表，并以此绘制滴定曲线。

滴定突跃：pCa 5.30～7.69，根据突跃可选择合适的指示剂进行滴定，对于有副反应，则要考虑上副反应系数，先求出 α_Y、α_M，用 $K'_{稳}$ 代替 $K_{稳}$。

3 影响突跃的因素

(1)金属离子的起始浓度 c_M：c_M越大，滴定曲线的起点就越低，PM′突跃就越大；反之，PM′突跃就越小。

(2)K'_{MY}的大小：$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg\alpha_M - \lg\alpha_{Y(H)}$，

①K_{MY}值越大，K'_{MY}越大，pM′突跃就越大；

②滴定体系酸度越大，$\alpha_{Y(H)}$越大，K'_{MY}越小，滴定曲线尾部平台下降，PM′突跃变小；

③其他辅助络合剂存在，则要考虑 $\alpha_{M(L)}$，辅助络合剂浓度越大，$\alpha_{M(L)}$越大，PM′突跃变小。

4 准确滴定判别式

保证滴定误差 T≤0.1%前提下，$\lg K'_{MY} \cdot C_M^{sp} \geq 6$ 时，能准确滴定。

5 络合滴定中的酸度控制

为了能准确滴定，必须控制溶液的酸度。酸度太高，$\alpha_{Y(H)}$太大，K'_{MY}太小，由 $\lg\alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY}$得出的 $\lg\alpha_{Y(H)}$值所对应的酸度为"最高酸度"。酸度太低，金属离子由于水解效应而析出沉淀，影响准确滴定，所以酸度不能低于水解酸度。

在络合滴定的最高酸度和水解酸度之间的酸度范围称为络合滴定的"适宜酸度"范围。如：ZrO^{2+}、Bi^{3+}宜在强酸性条件下滴定；Fe^{3+}、Th^{4+}、Hg^{2+}宜在 pH1～2 下滴定；Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、Co^{2+}宜在 pH5～6 下滴定；Ca^{2+}、Mg^{2+}宜在 pH 9.5～10 下滴定。

6 金属指示剂

在络合滴定中，通常利用一种能与金属生成有色络合物的显色剂来指示滴定过程中金属离子的浓度变化，这种显色剂称为金属指示剂。金属指示剂与被滴定离子反应生成一种与指示剂本身颜色不同的络合物：$M + In \rightleftharpoons MIn$。

(1)终点反应：$MIn + Y \rightleftharpoons MY + In$，溶液由 MIn 的颜色变成 In 的颜色。

(2)指示剂理论变色点：

$pM = \lg K'_{MIn}$，金属指示剂一般为有机弱酸，存在酸效应，所以 K'_{MIn} 随 pH 而改变，金属指示剂变色点随 pH 而变化。在选择络合指示剂时，须考虑体系的酸度，使 pM_{ep} 尽量与 pM_{sp} 一致。

(3)常用的金属指示剂及其适用条件：

①铬黑 T(EBT)：在 pH 9～10 的 $NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$ 中滴定 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}，终点反应：$MgEBT(红) + Y \rightleftharpoons MY + EBT(蓝)$，终点颜色：红 ⟶ 蓝。

②二甲酚橙(XO)：只能在 pH≤6 下使用，pH<1：ZrO^{2+}；pH1～2 硝酸中：Bi^{3+}；

pH 5～6 六次甲基四胺缓冲溶液中：Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}。

终点颜色：红 ⟶ 黄

提高络合滴定选择性的途径

如果溶液中含有 M、N 两种金属离子，且 $K_{MY} > K_{NY}$，在化学计量点的分析浓度分别为 C_M^{sp} 和 C_N^{sp}，则在允许误差 TE≤0.3%前提下，$\Delta \lg K'_{MY} \cdot C'^{sp}_M \geq 5$ 就是络合滴定的分别滴定判别式，滴定体系满足此条件，只要有合适的指示剂，那么在 M 离子的适宜酸度范围内即可准确滴定 M，N 离子不干扰。

(1)利用酸度控制提高络合滴定选择性：

金属指示剂的专属性很差，在较低酸度下往往可与多种金属离子显色而无法指示 M 离子的终点，消除这一现象通常利用指示剂的酸效应。

(2)利用掩蔽提高络合滴定选择性：

①络合掩蔽法：

加入络合掩蔽剂利用络合效应降低[N]；例如：在 Zn^{2+}、Al^{3+} 混合溶液中加入 NH_4F，使 Al^{3+} 与其形成 AlF_6^- 络离子后，可用 EDTA 选择性滴定 Zn^{2+}。又如：三乙醇胺用于在碱性溶液中掩蔽 Fe^{3+}、Al^{3+}、Ti(Ⅳ)、Sn(Ⅳ)和少量 Mn^{2+}。使用三乙醇胺时，应先在酸性溶液中加入，然后再调节至碱性，否则已水解的高价金属离子不易被掩蔽。

②沉淀掩蔽法：

或加入沉淀剂将干扰离子沉淀，降低干扰离子的游离浓度，在不分离沉淀的情况下进行滴定。例如：在强碱性(pH=12)溶液中，用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时，强碱与 Mg^{2+} 形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀而不干扰 Ca^{2+} 的测定。

②氧化还原掩蔽法：

当某种价态的共存离子对滴定干扰时，利用氧化还原反应改变干扰离子的价态消除干扰。例如：$\lg K_{Fe(Ⅲ)Y} = 25.1$，$\lg K_{Fe(Ⅱ)Y} = 14.33$，当 Fe^{3+} 与一些 $\lg K_{MY}$ 相

近的离子如 ZrO^{2+}、Bi^{3+}、Th^{4+}、Sn^{4+} 等离子共存时，可将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，增大 ΔlgK 值，达到选择滴定上述离子的目的。

(3)利用选择性解蔽剂提高络合滴定选择性：

在金属离子 EDTA 络合物溶液中，加入一种试剂，将已被络合的络合剂或金属离子释放出来，称为解蔽。

①苦杏仁酸、氟化物解蔽法测定 Sn、Al、Ti：

在多种金属离子的 EDTA 络合物溶液中，加入苦杏仁酸 $C_6H_5CHOHCOOH$，从 SnY (或 TiY)中夺取金属离子，释放出定量的 EDTA，然后用标准溶液滴定释放出来的 EDTA，测得 Sn^{4+}(或 Ti(IV))的含量。

又如：当 Al^{3+} 与 Ti(IV)共存时，首先用 EDTA 将其络合，使生成 AlY 和 TiY。加入 NH_4F(或 NaF)，则两者的 EDTA 都释放出来，如此用标准溶液滴定释放出来的 EDTA，可测得 Al、Ti 的总量；另取一份溶液，加入苦杏仁酸，只能释放出 TiY 中的 EDTA，可测得 Ti 的量。Al、Ti 的总量减去 Ti 量，即为 Al 量。

②用甲醛解蔽法测定 Zn^{2+}(或 Cd^{2+})：

下列三组离子：ⅰ、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Hg^{2+} 能被氰化物掩蔽；ⅱ、Zn^{2+}、Cd^{2+} 氰化物掩蔽后，可以用甲醛解蔽；ⅲ、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、稀土不被氰化物掩蔽。$pH\approx10$ 时，用 KCN 掩蔽第ⅰ、ⅱ组离子，用 EDTA 滴定第ⅲ组离子；再加入甲醛，第ⅱ组离子被解蔽，从而可以滴定第ⅱ组离子；不加掩蔽剂可测得三组离子的总量。如：测定铜合金中的铅、锌时，可在氨性溶液中用 KCN 掩蔽 Cu^{2+}、Zn^{2+}，以 EBT 为指示剂，用 EDTA 滴定 Pb^{2+}；于滴定 Pb^{2+} 后的溶液中加入甲醛，则 $Zn(CN)_4^{2-}$ 被解蔽而释放出 Zn^{2+}，再用 EDTA 滴定释放出来的 Zn^{2+}。

3 络合滴定方式及其应用

(1)直接滴定法：将试样处理成溶液后，调节至所需要的酸度，加入必要的其他试剂和指示剂，直接用 EDTA 滴定。例如，在 $pH\approx10$ 时滴定 Pb^{2+}，可先在酸性试液中加入辅助络合剂酒石酸盐，将 Pb^{2+} 络合，再调节溶液的 pH 为 10 左右进行滴定，防止 Pb^{2+} 的水解。

应用：①$pH=1$ 时，用二甲酚橙作指示剂直接滴定 Bi^{3+}、ZrO^{2+}；

$pH=2$ 时，用磺基水杨酸作指示剂直接滴定 Fe^{3+}；

$pH=5.5$ 时，用二甲酚橙作指示剂直接滴定 Cd^{2+}；

pH 5～6 时，用二甲酚橙作指示剂直接滴定 Zn^{2+}、Pb^{2+}；

$pH=10$ 时，用 EBT 为指示剂直接滴定 Zn^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}；

$pH=10$ 时，用紫脲酸胺为指示剂直接滴定 Cu^{2+}、Ni^{2+}。

pH 2.5～10，用 PAN 为指示剂直接滴定 Cu^{2+}；

pH=12 时,用钙指示剂为指示剂直接滴定 Ca^{2+}。

②测定水的硬度(测定 Ca^{2+}、Mg^{2+} 总量):调节试样溶液酸度为 pH 5~6,加入三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+}、Al^{3+},再调节溶液酸度为 pH 10,以 EBT 为指示剂滴定 Ca^{2+}、Mg^{2+},求得 Ca^{2+}、Mg^{2+} 总量。

(2)返滴定法:返滴定法要求返滴定剂所生成的络合物有足够的稳定性,但不宜超过被测离子化合物的稳定性太多,否则在滴定过程中,返滴定剂会置换出被测离子,引起误差,而且终点不敏锐。例如 Al^{3+} 的测定,由于存在下列问题,故不宜采用直接滴定法:

①Al^{3+} 对二甲酚橙等指示剂有封闭作用。

②Al^{3+} 与 EDTA 络合缓慢,需要加过量 EDTA 并加热煮沸,络合反应才比较完全。

③在酸度不高时,Al^{3+} 水解生成一系列多核氢氧基络合物,如 $[Al_2(H_2O)_6(OH)_3]^{3+}$、$[Al_3(H_2O)_6(OH)_6]^{3+}$ 等,即使将酸度提高至 EDTA 滴定 Al^{3+} 的最高酸度(pH≈4.1),仍不能避免多核络合物的形成。铝的多核络合物与 EDTA 反应缓慢,络合比不恒定,对滴定不利。

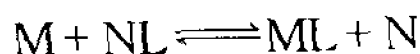
采用返滴定法,先加入准确过量 EDTA 标准溶液,在 pH≈3.5 时,煮沸溶液。由于此时酸度较大(pH<4.1,故不至于形成多核氢氧基络合物;又因 EDTA 过量较多,故能使 Al^{3+} 与 EDTA 络合完全。络合完全后,调节溶液 pH 至 5~6,加入二甲酚橙,用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定。

(3)置换滴定法:

利用置换反应,置换出等物质的量的另一金属离子,或置换出 EDTA,然后滴定。

①置换出金属离子:

被测离子 M 与 EDTA 反应不完全或所形成的络合物不稳定,可让 M 置换出另一络合物(如 NL)中等物质的量的 N,用 EDTA 滴定 N,即可求得 M 的含量。



$$M + NL \rightleftharpoons ML + N$$

例如,Ag^+ 与 EDTA 的络合物不稳定,不能用 EDTA 直接滴定,但将 Ag^+ 加入到 $Ni(CN)_4^{2-}$ 溶液中,则 $2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$ 在 pH=10 的氨性溶液中,以紫脲酸铵作指示剂,用 EDTA 滴定置换出来的 Ni^{2+},即可求得 Ag^+ 的含量。

②置换出 EDTA:

将被测离子 M 与干扰离子全部用 EDTA 络合,加入选择性高的络合剂 L 以夺取 M,并释放出 EDTA:$MY + L \rightleftharpoons ML + Y$,反应后,释放出与 M 等物质的量的 EDTA,用金属盐类标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可测得 M 的含量。

例如:测定白合金中的 Sn 时,可于试液中加入过量 EDTA,将可能存在的 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{3+}、Bi^{3+} 等与 Sn(Ⅳ)一起络合。用 Zn^{2+} 标准溶液滴定,除去过量的 EDTA。加入 NH_4F,选择性地将 SnY 中的 EDTA 释放出来,再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定释放出来的 EDTA,即可求得 Sn(Ⅳ)的含量。

置换滴定法是提高络合滴定选择性的途径之一。此外,利用置换滴定法的原理,可以改善指示剂滴定终点的敏锐性。例如,铬黑 T 与 Mg^{2+} 显色很灵敏,但与 Ca^{2+} 显色的灵敏度较差,为此,在 pH = 10 的溶液中用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时常于溶液中先加入少量的 MgY,此时发生下列置换反应:$MgY + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY + Mg^{2+}$ 置换出来的 Mg^{2+} 与铬黑 T 显很深的红色。滴定时,EDTA 先与 Ca^{2+} 络合,当达到滴定终点时,EDTA 夺取 Mg - 铬黑 T 络合物中的 Mg^{2+},形成 MgY,游离出指示剂显蓝色,颜色变化很明显。在这里,滴定前加入的 MgY 和最后生成的 MgY 的物质的量是相等的,故加入的 MgY 不影响滴定结果。

用 CuY - PAN 作指示剂时,也是利用置换滴定法的原理。

(4)间接滴定法:

有些金属离子和非金属离子不与 EDTA 络合或生成的络合物不稳定,这时可以采用间接滴定法。例如钠的测定,将 Na^+ 沉淀为醋酸铀酰锌钠 $NaAc \cdot Zn(Ac)_2 \cdot 3UO_2(Ac)_2 \cdot 9H_2O$,分离出沉淀,洗净并将它溶解,然后用 EDTA 滴定 Zn^{2+},从而求得试样中 Na^+ 含量。

间接滴定法手续较繁,引入误差的机会也较多,故不是一种理想的方法。

(5)络合滴定结果的计算

由于 EDTA 通常与各种价态的金属离子以 1:1 络合,因此结果的计算比较简单:

$$被测物含量 = \frac{cV \times M}{1000 \times m_s} \times 100\%$$

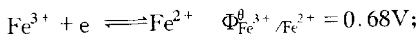
式中 c 和 V 分别为 EDTA 的浓度和滴定时用去 EDTA 的体积(mL),M 为被测物质的摩尔质量($g \cdot mol^{-1}$),m_s 为试样的质量(g)。

(四)氧化还原滴定

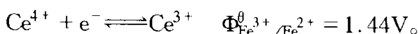
1. 氧化还原滴定曲线

在氧化还原滴定中,随着滴定剂的加入,被滴定物质的氧化态和还原态的浓度改变,电对的电位也随之改变,这种电位改变的情况可用滴定曲线表示。例如:

用 $0.1000 mol \cdot L^{-1}$ $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液滴定 20.00mL $0.1000 mol \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} 溶液,溶液酸度保持为 $1 mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4,此时,



$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad \Phi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68V$;



$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \quad \Phi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 1.44V$。

(1)滴定前：

溶液为 $0.1000mol \cdot L^{-1} Fe^{2+}$ 溶液，由于空气中氧的氧化作用，其中必有极少量 Fe^{3+} 存在，组成 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对，但由于 Fe^{3+} 浓度不知道，故此时的电位无法计算。

(2)滴定开始至化学计量点前：

以未反应的被测物质和其反应生成的产物组成的电对计算电位，例如：滴入 Ce^{4+} 溶液 12.00mL 时，形成 Fe^{3+} 的物质的量 $= 12.00 \times 0.10 = 1.20$ (mmol)，

剩余 Fe^{2+} 的物质的量 $= 8.00 \times 0.10 = 0.80$(mmol)，$\Phi = 0.68 + 0.059\lg\frac{1.2}{0.8} = 0.69V$

同理计算滴入 Ce^{4+} 溶液 1.00mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、10.00mL、18.00mL、19.80mL、19.98mL 时的电位。

(3)化学计量点时：

电位根据此时溶液中各有关组分的浓度关系，按能斯特公式求得，

$$\Phi_{sp} = \frac{n_1\varphi_1^0 + n_2\varphi_2^0}{n_1 + n_2}$$（该公式只适用于可逆体系）

用 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+}，达化学计量点时的电位为

$$\Phi_{sp} = \frac{n_1\varphi_1^0 + n_2\varphi_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1.44 + 0.68}{1 + 1} = 1.06V$$

(4)化学计量点后，电位按滴定剂 Ce^{4+}/Ce^{3+} 电对计算。

例如：滴入 Ce^{4+} 溶液 20.02mL 时，

过量的 Ce^{4+} 物质的量 $= 0.02 \times 0.10 = 0.0020$mmol，

形成的 Ce^{3+} 物质的量 $= 20 \times 0.10 = 2.0$mmol

$$\Phi = 1.44 + 0.059\lg\frac{0.0020}{2.0} = 1.26V,$$

同样计算滴入 Ce^{4+} 溶液 22.00mL、30.00mL、40.00mL 时的电位，将计算结果列表并绘成滴定曲线。

氧化还原滴定中的指示剂

指示剂变色的电位范围为：$\Phi^{\theta} \pm \frac{0.059}{n}$(V)，在选择指示剂时，应使指示剂的条件电位尽量与反应的计量点电位一致，以减小终点误差。

(1)自身指示剂：

在氧化还原滴定中，有些标准溶液或被滴定的物质本身有颜色，反应后颜色变浅或变为无色，则滴定过程中不必另加指示剂。如高锰酸钾法中，MnO_4^- 本身

呈紫红色，用它滴定无色或浅色的还原剂时，MnO_4^- 被还原成无色的 Mn^{2+}，当滴定到化学计量点后，只要 MnO_4^- 稍微过量溶液即成浅红色，表明达到滴定终点，该滴定过程不需另加指示剂。

(2)显色指示剂：

有的物质本身并不具有氧化还原性，但它能与氧化剂或还原剂产生特殊的颜色，因而可以指示滴定终点。例如，可溶性淀粉与 I_2 溶液反应，生成深蓝色的化合物，因而在碘量法中用淀粉溶液作指示剂。

(3)本身发生氧化还原反应的指示剂：

这类指示剂氧化态和还原态具有不同的颜色，在滴定过程中指示剂由氧化态变成还原态或由还原态变成氧化态，根据颜色突变来指示终点。例如，用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 Fe^{2+}，常用二苯胺磺酸钠为指示剂，二苯胺磺酸钠的还原态为无色，氧化态为紫红色，当达到化学计量点时，稍微过量的 $K_2Cr_2O_7$ 能使二苯胺磺酸钠氧化，溶液显紫红色，从而指示剂终点。

氧化还原滴定法的应用

能用作滴定剂的还原剂：$Na_2S_2O_3$ 和 $FeSO_4$

能用作滴定剂的氧化剂：$KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$、I_2、$KBrO_3$、$Ce(SO_4)_2$

(1)高锰酸钾法：

$KMnO_4$ 的氧化作用与溶液的酸度有关，

在强酸性溶液中 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \Phi^\theta = 1.51V$

在微酸性、中性或弱碱性条件下 $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- \quad \Phi^\theta = 0.59V$

在碱性条件下，很多有机物与 MnO_4^- 反应，此时 $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} \quad \Phi^\theta = 0.564V$

①$KMnO_4$ 溶液的配制和标定：

纯的 $KMnO_4$ 溶液是相当稳定的。但一般 $KMnO_4$ 试剂中常含少量 MnO_2 和其他杂质，而且蒸馏水中也常含有微量还原性物质，它们可与 MnO_4^- 反应而析出 $MnO(OH)_2$ 沉淀；MnO_2 和 $MnO(OH)_2$ 又能进一步促进 $KMnO_4$ 溶液的分解，故不能直接用 $KMnO_4$ 试剂配制标准溶液。此外，热、光、酸、碱等也能促进 $KMnO_4$ 溶液的分解。因此，通常先配制一近似浓度的溶液，然后再进行标定。

为了配制较稳定的 $KMnO_4$ 溶液，常采用下列措施：

ⅰ.称取稍多于理论量的 $KMnO_4$，溶解在规定体积的蒸馏水中。

ⅱ.将配好的 $KMnO_4$ 溶液加热至沸，并保持微沸约 1 小时，然后放置 2～3 天，使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化。

ⅲ、用微孔玻璃漏斗过滤，除去析出的沉淀。

ⅳ、将过滤后的 $KMnO_4$溶液贮存于棕色试剂瓶中，并存放于暗处，以待标定。

如需要浓度较稀的 $KMnO_4$溶液，可用蒸馏水将 $KMnO_4$溶液临时稀释和标定后使用，但不宜长期贮存。

标定的基准物质相当多，如 $Na_2C_2O_4$、As_2O_3、$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和纯铁丝等。其中以 $Na_2C_2O_4$较为常用，因为它容易提纯，性质稳定，不含结晶水。$Na_2C_2O_4$在105～110℃烘约2小时，冷却后就可以使用。

②滴定条件控制：

在 H_2SO_4溶液中，MnO_4^- 与 $C_2O_4^{2-}$ 的反应如下：$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$，为了使这个反应能够定量的较快地进行，应该注意下列条件：

ⅰ.温度：

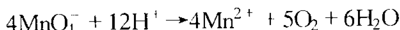
在室温下，这个反应的速度缓慢，因此常将溶液加热至70～85℃时进行滴定。滴定完毕时，溶液的温度也不应低于60℃。但温度不宜过高，若高于90℃，会使部分 $H_2C_2O_4$发生分解：$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$

ⅱ.酸度：

为了使滴定反应能够正常地进行，溶液中应保持足够的酸度。一般在开始滴定时，溶液的酸度约为0.5～1mol·L^{-1}，滴定终了时，酸度约为0.2～0.5mol·L^{-1}。酸度不够时，容易生成 $MnO_2 \cdot H_2O$ 沉淀，酸度过高时，又会促使 $H_2C_2O_4$分解。

ⅲ.滴定速度：

用 $KMnO_4$溶液滴定时，特别是开始滴定时速度不宜太快，否则加入的 $KMnO_4$溶液来不及与 $C_2O_4^{2-}$ 反应，即在热的酸性溶液中发生分解，影响标定的准确度：



$$4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 5O_2 + 6H_2O$$

ⅳ.催化剂：

用 $KMnO_4$溶液滴定时，开始加入的几滴溶液褪色较慢，但当这几滴 $KMnO_4$与 $Na_2C_2O_4$作用完毕后，由于生成了 Mn^{2+}，反应速度就逐渐加快，Mn^{2+} 在此反应中起着催化剂的作用。如果在滴定前，溶液中加入几滴 $MnSO_4$溶液，可加快反应速度。

ⅴ.指示剂：

因为 MnO_4^- 本身有颜色，溶液中稍微过量的 MnO_4^-（约 2×10^{-6}mol·L^{-1}），即可显示出粉红色，所以不必另加指示剂，但当 $KMnO_4$标准溶液浓度很稀（如0.002mol·L^{-1}）时，最好采用适当的氧化还原指示剂，如二苯胺磺酸钠、1,10－二

氮菲 - Fe(Ⅱ)等,来确定滴定终点。

ⅳ.滴定终点:

用 $KMnO_4$溶液滴定至终点后,溶液中出现的粉红色不能持久,这是因为空气中的还原性气体和灰尘都能与 MnO_4^- 缓慢作用,使 MnO_4^- 还原褪色。所以滴定时溶液中出现的粉红色如在 0.5~1min 内不褪,就可认为已经到达滴定终点。

③高锰酸钾法应用实例:

ⅰ.直接滴定 H_2O_2、Na_2O_2、$H_2C_2O_4$、$Na_2C_2O_4$、Fe^{2+}:

在酸性溶液中,$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

可用 $KMnO_4$标准溶液直接滴定 H_2O_2、Na_2O_2、$H_2C_2O_4$、$Na_2C_2O_4$、Fe^{2+},滴定开始加入几滴 $KMnO_4$溶液褪色较慢,可滴定前加入少量 Mn^{2+} 作催化剂可加快反应速度。

ⅱ.返滴定法测定软锰矿中 MnO_2的含量和 PbO_2的含量:

$$MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$PbO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ = Pb^{2+} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

加过量 $Na_2C_2O_4$溶液于试样中,并加入一定量 H_2SO_4,加热,待反应完全后,用 $KMnO_4$标准溶液返滴定过剩的 $C_2O_4^{2-}$。

ⅲ.间接滴定法测定 Ca^{2+}:

先用 $C_2O_4^{2-}$将 Ca^{2+}沉淀为 CaC_2O_4,沉淀经过滤、洗涤后,溶于热的稀 H_2SO_4 溶液中,再用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定试液中的 $C_2O_4^{2-}$,由滴定 $C_2O_4^{2-}$ 所消耗的 $KMnO_4$标准溶液的体积计算 Ca^{2+} 的含量。凡是能与 $C_2O_4^{2-}$ 定量地生成沉淀的金属离子,都可用此法测定,如 Th^{4+} 和稀土元素。

ⅳ.测定某些有机化合物:

在强碱性溶液中,甘油、甲酸或甲醇等有机物加到一定量过量的 $KMnO_4$标准溶液中,发生以下反应:

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH) + 14MnO_4^- + 20OH^- = 3CO_3^{2-} + 14MnO_4^- + 14H_2O$$

$$HCOO^- + 2MnO_4^- + 3OH^- = CO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

$$CH_3OH + 6MnO_4^- + 8OH^- = CO_3^{2-} + 6MnO_4^- + 6H_2O$$

待反应完成后,将溶液酸化后,用还原剂标准溶液滴定溶液中所有的高价锰离子为 Mn(Ⅱ),计算出消耗还原剂标准溶液的物质的量。用同样的方法,测出

反应前一定量碱性 $KMnO_4$ 标准溶液相当于还原剂标准溶液的物质的量。根据两者之差可以计算出该有机物的含量。此法用于测定羟基乙酸、酒石酸、柠檬酸、苯酚、水杨酸、甲醛、葡萄糖等的测定。

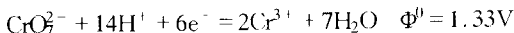
Ⅴ.化学需氧量(COD)的测定:

COD 是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量换算成氧的量(以 $mg \cdot L^{-1}$ 计),是量度水体受还原性物质(主要是有机物)污染程度的综合性指标。

测定时,在水样中加入 H_2SO_4 及一定量的 $KMnO_4$ 溶液,置沸水浴中加热,使其中的还原性物质氧化。剩余的 $KMnO_4$ 溶液,用一定量过量的 $Na_2C_2O_4$ 还原,再以过量的 $KMnO_4$ 标准溶液返滴定过量的 $Na_2C_2O_4$。该法适用于地表水、饮用水和生活污水 COD 的测定。

(2)重铬酸钾法:

在酸性溶液中,$K_2Cr_2O_7$ 与还原剂作用被还原为 Cr^{3+}:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \Phi^0 = 1.33V$$

$K_2Cr_2O_7$ 还原时的条件电位常随酸度增大而增大,如在 $3mol \cdot L^{-1}$ HCl 溶液中,$\Phi^0 = 1.08V$;在 $4mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中,$\Phi^0 = 1.15V$;在 $1mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 溶液中,$\Phi^0 = 1.025V$。

①标准溶液配制:

$K_2Cr_2O_7$ 容易提纯,在 140~150℃ 干燥后,直接称量配制标准溶液,不需要进行标定。

②滴定终点及指示剂:

在重铬酸钾法中,虽然橙色的 $Cr_2O_7^{2-}$ 还原后能转化为绿色的 Cr^{3+},但 $K_2Cr_2O_7$ 颜色不是很深,所以不能根据它本身的颜色来确定滴定终点,而需采用氧化还原指示剂,如二苯胺磺酸钠等。

③重铬酸钾法的应用实例:

ⅰ.直接滴定法测定铁:

在酸性溶液中,$Cr_2O_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 反应如下:$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$,试样用 HCl 加热分解,在热的浓 HCl 溶液中,用 $SnCl_2$ 将 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ),过量的 $SnCl_2$ 用 $HgCl_2$ 氧化(此时溶液中析出 Hg_2Cl_2 丝状白色沉淀)。然后在 $1\sim2mol \cdot L^{-1}$ $H_2SO_4-H_3PO_4$ 混合酸介质中,以二苯胺磺酸钠作指示剂,用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+},终点时溶液由无色变为紫红色。

ⅱ.返滴定法测定铬铁矿中铬的含量:

试样用 Na_2O_2 熔融分解后,用水浸取,煮沸浸取液以除去过氧化物。酸化溶

液，使CrO_4^{2-}转化为CrO_7^{2-}，加入一定量准确浓度的Fe^{2+}标准溶液，反应完全后用K_2CrO_7标准溶液滴定过量的Fe^{2+}。

ⅲ.返滴定法测定COD：

在酸性介质中用K_2CrO_7为氧化剂测定的化学需氧量记作COD_{Cr}，是目前应用最广泛的方法。步骤如下：于水样中加入$HgSO_4$消除Cl^-的干扰，加入过量的K_2CrO_7标准溶液，在强酸介质中，以$AgSO_4$作为催化剂，回流加热，待氧化作用完全后，以1，10－二氮菲－亚铁为指示剂，用Fe^{2+}标准溶液滴定过量的K_2CrO_7，终点时溶液由浅蓝色变为深红色。

(3)碘量法：

碘量法是利用I_2的氧化性和I^-的还原性进行滴定的方法。滴定基本反应是：$I_3^- + 2e^- = 3I^-$ $\Phi^0 = 0.545V$；I_2是较弱的氧化剂，能与较强的还原剂进行作用，I^-是中等强度的还原剂，能与许多氧化剂作用。因此，碘量法分为直接碘量法和间接碘量法。

①直接碘量法：

电位比Φ_{I_2/I^-}低的还原性物质，可直接用I_2标准溶液滴定，该方法称为直接碘量法。例如：钢铁中硫的测定，试样在近1300℃的燃烧管中通O_2燃烧，使钢铁中的硫转化为SO_2，再用I_2滴定，其反应为$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$

滴定时用淀粉作指示剂，终点很明显。用直接碘量法还可以测定As_2O_3、Sb(Ⅲ)、Sn(Ⅱ)等还原性物质。为了防止I_2发生歧化反应，直接碘量法不能在碱性溶液中进行。

②间接碘量法：

电位比Φ_{I_2/I^-}高的氧化性物质，可在一定条件下，用I^-还原，然后用$Na_2S_2O_3$标准溶液滴定释放出来的I_2，该方法称为间接碘量法。例如，$KMnO_4$在酸性溶液中，与过量的KI作用析出I_2，其反应为：$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$

析出的I_2用$Na_2S_2O_3$标准溶液滴定，$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$，

间接碘量法可应用于测定Cu^{2+}、CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、IO_3^-、BrO_3^-、AsO_4^{3-}、SbO_4^{3-}、ClO^-、NO_2^-、H_2O_2等氧化性物质。

在间接碘量法中，要使测定结果准确必须注意以下两点：

ⅰ.控制溶液酸度：

$S_2O_3^{2-}$与I_2之间的反应很迅速、完全，必须在中性或弱酸性溶液中进行。如果溶液碱性太强，则I_2与$S_2O_3^{2-}$发生下列反应：$4I_2 + S_2O_3^{2-} + 10OH^- = 2SO_4^{2-} + 8I^- + 5H_2O$，而且$I_2$在碱性溶液中会发生歧化反应；如果溶液酸性太强，$Na_2S_2O_3$会发

生分解：$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2 + S + H_2O$，这些反应均会引入误差。

ⅱ.防止 I_2 的挥发和空气中的 O_2 氧化 I^-：

配制碘溶液时，一般加入过量的 KI，使 I_2 形成 I_3^- 络离子而增大 I_2 在水中的溶解度并减少其挥发。滴定时使用碘瓶，不能剧烈摇动以减少 I_2 的挥发。I^- 被空气氧化的反应随着溶液酸度和光照增强而加快。因此，在反应时应置于暗处，滴定前调节好酸度，析出 I_2 后立即进行滴定。

③标准溶液配制和标定：

ⅰ.$Na_2S_2O_3$ 溶液的配制与标定：

$Na_2S_2O_3$ 不是基准物质，因此不能用直接称量法来配制标准溶液。配好的 $Na_2S_2O_3$ 溶液由于细菌、溶解的 CO_2 和水中微量的 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} 以及空气的氧化作用而易分解变质，所以配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时，须用新煮沸(为了除去 CO_2 和杀死细菌)并冷却了的蒸馏水，再加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性，抑制细菌再生长。

溶液不宜长期保存，使用一段时间后要重新进行标定。如果溶液变混浊析出硫，则应先过滤再标定。在酸性溶液中，用 K_2CrO_7、KIO_3 等基准物质来标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液，反应如下：$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$ 或 $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$，反应后析出的碘，以淀粉为指示剂，用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。

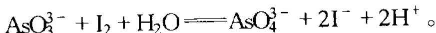
K_2CrO_7、KIO_3 与 I^- 反应条件如下：

(a)酸度一般以 0.2～0.4mol·L^{-1} 为宜，酸度越大反应速度加快，但 I^- 易被 O_2 氧化；

(b)K_2CrO_7 与 I^- 反应时，应将溶液贮于碘瓶或锥形瓶中，在暗处放置一段时间，待反应完全后再进行滴定。IO_3^- 与 I^- 反应时不需要放置，宜及时进行滴定。

ⅱ.I_2 溶液的配制与标定：

用升华得到的纯碘可直接配制标准溶液。但考虑到碘的挥发和对天平的腐蚀性，一般配制一个近似浓度的溶液再进行标定。配制 I_2 溶液时，先在托盘天平上称取一定量碘，加入过量的 KI，置于研钵中加少量水研磨使 I_2 全部溶解，再将溶液稀释后转移到棕色瓶中于暗处保存。标定 I_2 溶液，可用已经标定好的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液来标定，也可用 As_2O_3 标定。在中性或微碱性溶液中，发生下反应：



$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$。

④碘量法的应用实例：

ⅰ.碘量法测铜：

试样分解后，调节溶液酸度约为 3.2，加入过量 KI 发生反应：$2Cu^{2+} + 5I^-$

$\rightleftharpoons 2CuI + I_3^-$,这里 KI 为还原剂、沉淀剂和络合剂。生成的 I_2用 $Na_2S_2O_3$标准溶液滴定,以淀粉为指示剂。为了减小生成的 CuI 沉淀表面对 I_2的吸附,可在滴定近终点时,加入 NH_4SCN 使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN,CuSCN 沉淀吸附 I_2的倾向小,所以可以减小滴定误差。若试样中有铁存在,Fe^{3+}能将 I^- 氧化为 I_2,干扰铜的测定,可加入 NH_4HF_2溶液掩蔽 Fe^{3+}。

ⅱ.漂白粉中有效氯的测定:

漂白粉的质量以能释放出来的氯气的质量作标准,称为有效氯,以 Cl% 表示。试样在稀 H_2SO_4中,加过量 KI,$CaClClO + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2Cl^- + H_2O$,反应生成的 I_2用 $Na_2S_2O_3$标准溶液滴定。

ⅲ.某些有机物的测定:

碘量法在有机分析中应用广泛,凡是能被碘直接氧化的物质,都可用直接碘量法测定。如抗坏血酸及安乃近药物等;间接碘量法的应用更为广泛,例如在碱性溶液中,葡萄糖、甲醛、丙酮及硫脲等与 I_2反应,使有机物被氧化。反应完全后剩余的 I_2在碱性溶液中发生歧化反应,溶液酸化后析出的 I_2用 $Na_2S_2O_3$标准溶液滴定。

(五)分析化学实验数据处理

分析化学中误差的概念

定量分析的任务是准确测定试样中各有关组分的含量,因此必须根据不同的工作要求使分析结果具有相应的准确度。在分析过程中即使技术熟练的人用同一方法对同一试样仔细地进行多次分析,也不能得到完全一致的分析结果,分析过程客观存在着误差。因此,在进行定量测定时必须对分析结果进行评价,判断其准确度,检查误差产生的原因,采取减小误差的有效措施,提高分析结果的可靠程度。

(1)真值(x_T):

某物理量本身具有的客观存在的真实数值,即为该量的真值。一般来说,真值都是相对而言的。

(2)平均值($\overline{x}$):

n 次测量数据的算术平均值 $\overline{x}$ 为 $\overline{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$

平均值比单次测量结果更接近于真值,因而在日常工作中通常重复测定多次求得平均值。

(3)误差:分析结果(x)与真实值(x_T)之间的差值称为误差(E),即 $E = x - x_T$。误差越小,表示测定结果与真实值越接近,准确度越高;反之,准确度越低。

当测定结果大于真实值时,误差为正值,表示测定结果偏高;反之误差为负值时,测定结果偏低。

①绝对误差:表示测定值与真实值之差,

例如测定某铜合金中铜的含量,测定结果为81.18%,已知真实值为80.13%,则绝对误差(E)=81.18%-80.13%=+0.05%。

②相对误差(RE%):是指误差在真实值中所占的百分率。$RE\%=\frac{E}{x_T}\times 100\%$,如上述测定铜的结果,相对误差为 $RE\%\ \frac{E}{x_T}\times 100\%=\frac{+0.05}{80.13}\times 100\%=+0.06\%$,相对误差能反映误差在真实结果中所占的比例,更有利于测定结果准确度的表示。

(4)偏差(d):表示测定结果(x)与平均值($\overline{x}$)之间的差值:$d=x-\overline{x}$

单次测量值与平均值的偏差:$d_1=x_1-\overline{x}$,$d_2=x_2-$,$\overline{x}$……$d_n=x_n-\overline{x}$,偏差有正负之分。

①平均偏差$\overline{d}$:单次测量偏差绝对值的平均值即为平均偏差,

$\overline{d}=\frac{|d_1|+|d_2|+\cdots\cdots+|d_n|}{n}$,平均偏差无正负之分。

②相对平均偏差:相对平均偏差$=\frac{\overline{d}}{\overline{x}}\times 100\%$

(5)极差(R):一组测量数据中,最大值(x_{max})与最小值(x_{min})之差称为极差,又称全距或范围误差。$R=x_{max}-x_{min}$。相对极差:$\frac{R}{\overline{x}}\times 100\%$。

分析结果的准确度与精密度

准确度表示分析结果与真实值的接近程度,用误差的大小来衡量。误差越小,准确度越高。精密度表示各次分析结果相互接近的程度,通常用偏差来衡量所得结果的精密度。精密度高不一定准确度高,因为有时可能存在较大的系统误差;准确度高一定需要精密度高,精密度是准确度的先决条件。

系统误差和随机误差

(1)系统误差:

系统误差是由于某种固定的原因所造成的,使测定结果系统偏高或偏低。当重复进行测定时,它会重复出现。系统误差的大小、正负是可以测定的,又称为“可测误差”。系统误差的重要特性是具有单向性。产生原因:

①方法误差:

误差由分析方法本身造成的。例如,在滴定分析中,反应进行不完全、干扰离子的影响、计量点和滴定终点不符合及副反应的发生等系统地导致测定结果的偏

低或偏高。

②试剂和仪器误差：

试剂误差来源于试剂不纯。例如，试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质，使分析结果系统地偏高或偏低。仪器误差是由于仪器本身不够精确，如砝码重量、容器器皿刻度和仪表刻度不准确。

③操作误差：

误差是由分析人员所掌握的分析操作与正确操作有差别所引起的。例如，分析人员在称取试样时未注意防止试样吸湿，洗涤沉淀时洗涤过分或洗涤不充分，灼烧沉淀时温度过高或过低，称量沉淀时坩埚及沉淀未完全冷却等。

④主观误差：

主观误差又称个人误差。这种误差是由分析人员本身的一些主观因素造成的。例如，分析人员在辨别滴定终点的颜色时，有的人偏深，有的人偏浅；在读取刻度值时，有的人偏高，有的人偏低等。在实际工作中，有的人还有一种“先入为主”的习惯，即在得到第一个测量值后，再读取第二个测量值时，主观上尽量使其与第一个测量值相符合，这样也容易引起主观误差。主观误差有时列入操作误差中。

(2)随机误差：

又称偶然误差，它是由一些随机的偶然的原因造成的。例如测量环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器的微小变化，分析人员对各份试样处理时的微小差别等，这些不可避免的偶然原因，都将使分析结果在一定范围内波动，引起随机误差。由于随机误差是由一些不确定的偶然原因造成的，因而是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负，所以随机误差又称不定误差。

随机误差在分析操作中是无法避免的。例如一个很有经验的人，进行很仔细的操作，对同一试样进行多次分析，得到的分析结果却不能完全一样，而是有高有低。随机误差的产生难以找出确定的原因，似乎没有规律，但如果进行很多次测定，便会发现数据分布符合一般的统计规律。

(3)过失误差：

工作中的差错，例如读错刻度、记录和计算错误及加错试剂，过失误差是完全可以避免的。

4 有效数字及其运算规则

在实验数据的记录和结果的计算中，保留几位数字不是任意的，要根据测定仪器和分析方法的准确程度来决定。这就涉及到有效数字的概念。有效数字就是实际能测到的数字。在记录数据和计算结果时，所保留的有效数字中只有最后

一位是可疑数字，这一位数字不是臆造的，所以应该保留。例如，读取滴定管上的刻度，甲得到23.43mL，乙得到23.42mL，丙得到23.44mL，这些4位数字中前3位是准确的，第4位因没有刻度，是估计出来的。这第4位数字就是可疑数字。

有效数字的位数：

1.0008	43181	5位；	0.1000	10.98%	4位；
0.0382	1.98×10^{-10}	3位；	54	0.0040	2位；
0.05	2×10^{5}	1位；	3600	100	位数较含糊

(1)有效数字中"0"的作用：

①第一位非0数字以后的0，是一位有效数字，例如在1.0008中，0为有效数字。

②第一位非0数字以前的0，只起定位作用，不是有效数字，因为这些0与所取的单位有关，而与测量的精密度无关，如在0.0382中，0不是有效数字。

③像3600这样的数字，有效数字位数较含糊，一般看成4位有效数字，但它可能是2位或3位有效数字。所以，这种情况最好用科学计数法表示，如写成3.6×10^{3}。

(2)数字的修约规则：

在处理数据过程中，涉及到各测量值的有效数字位数可能不同，因此需要确定各测量值的有效数字的位数，并将后面多余的数字舍弃。舍弃多余数字的过程称为数字修约。

数字修约规则习惯采用"四舍六入五成双"规则：当测量值中被修约的数字等于或小于4时，该数字舍去；等于或大于6时，进位；等于5时，如进位后末位数为偶数则进位，舍去后末位数为偶数则舍去。根据该原则，下列测量值修约为两位有效数字时，结果应为：(a)3.148　3.1；(b)7.3976　7.4；(c)0.736　0.74；(d)75.5　76。

当测量值中被修约的数字等于5时，如果5后还有均由测量所得的数字，该数字总比5大，这种情况下5以进位为宜。下列测量值修约为2位有效数字时，结果为：(a)2.451　2.5；(b)83.5009　84。

修约数字时，只允许对原测量值一次修约到所需要的位数，不能分次修约。例如将2.5491修约为2位有效数字，不能先修约为2.55，再修约为2.6，应一次修约为2.5。

(3)计算规则：

几个数据相加或相减时，它们的和或差只能保留一位可疑数字，即有效数字位数的保留，应以小数点后位数最少的数字为根据。

在乘除法中，积或商的有效数字的保留，应与其中相对误差最大的数值相对

应,亦即与有效数字位数最多的数值相对应。注意如遇到9以上的大数,通常将它们视为4位有效数字处理。

对于pH、pM、lgC、lgK等对数值,其有效数字的位数仅取决于小数部分数字的位数,如pH=11.20,换算为H^+浓度时,应为$[H^+]=6.3\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$,有效数字是两位,不是4位。

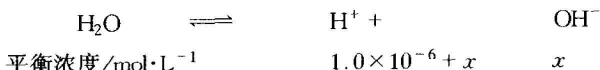
几个重要物理量的测量误差一般为:质量,$\pm0.000x$g;容积,$\pm0.0x$mL,pH,$\pm0.0x$单位;电位$\pm0.000x$V。



典型例题解析

例1 求$1.0\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$ HCl溶液和$1.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$HCl溶液的pH。

解答 溶液中H^+有两个来源:①盐酸电离,②水的电离。其中,盐酸完全电离,由其电离出来的H^+浓度等于盐酸本身的浓度。水电离存在平衡:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

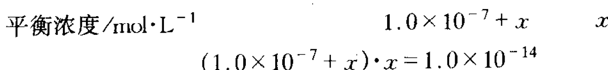
平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$　　$1.0\times10^{-6}+x$　　x

可得:$(1.0\times10^{-6}+x)\cdot x=1.0\times10^{-14}$

解一元二次方程得:$x=9.9\times10^{-9}$,即$[OH^-]=9.9\times10^{-9}mol\cdot L^{-1}$,

$[H^+]=1.01\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$,　　溶液pH=6。

当盐酸浓度为$1.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$时,$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$



平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$　　$1.0\times10^{-7}+x$　　x

$$(1.0\times10^{-7}+x)\cdot x=1.0\times10^{-14}$$

解一元二次方程得:$x=6.2\times10^{-8}$,即$[OH^-]=6.2\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$,

$[H^+]=1.6\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$,　　溶液pH=6.8。

说明 若将$1.0\times10^{-6}+x\approx1.0\times10^{-6}$作近似计算,则很快可以求得$[H^+]=1.0\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$,这样求得的$x$值的相对误差为$(1.0\times10^{-8}-9.9\times10^{-9})/9.9\times10^{-9}=1\%$,与$K_w$值本身的测定误差相当。此时($C_{酸}$或$C_{碱}\geq10^{-6}$ $mol\cdot L^{-1}$)水电离出来的$[H^+]$或$[OH^-]$相对于酸或碱的电离可以忽略不计。但当$C_{酸}$或$C_{碱}<10^{-6}$ $mol\cdot L^{-1}$,如$C_{酸}$或$C_{碱}=10^{-7}mol\cdot L^{-1}$时,若将$1.0\times10^{-7}+x$近似为$1.0\times10^{-7}$,$[H^+]=1.0\times10^{-7}$ $mol\cdot L^{-1}$,此时求得的x值的相对误差为$(1.0\times10^{-7}-6.2\times10^{-8})/6.2\times10^{-8}=61.3\%$,所以此时若忽略水的电离就会使结果相去甚远。

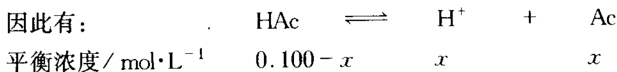
结论 对于一元强酸或一元强碱,当$C_{酸}$(或$C_{碱}$)$\geq10^{-6}$ $mol\cdot L^{-1}$时,

$[H^+] = C_{酸}$（或$[OH^-] = C_{碱}$）；当 $C_{酸}$（或 $C_{碱}$）$<10^{-6}mol \cdot L^{-1}$时，要考虑水电离，求解一元二次方程求溶液 pH。

例2 求 $0.100mol \cdot L^{-1}HAc$ 和 $0.0100mol \cdot L^{-1}HAc$ 溶液的$[H^+]$和 α_{HAc}。$K_a = 1.76 \times 10^{-5}$

解答 HAc 水溶液中同时存在 HAc 和 H_2O 两个电离平衡。H^+ 离子有两个来源，但在计算 H^+ 离子浓度时，可采取合理的近似处理来简化运算过程。当酸电离出来 H^+ 离子浓度远大于 H_2O 电离出来的 H^+ 离子浓度时（$cK_a \geqslant 20K_w$），可忽略 H_2O 的电离，此时近似计算结果的相对误差不会大于 5%。

当 $c_{HAc} = 0.100mol \cdot L^{-1}$时，$cK_a = 0.100 \times 1.76 \times 10^{-5} \geqslant 20K_w$，所以不考虑水电离出来的 H^+。



因此有：　$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac$

平衡浓度/$mol \cdot L^{-1}$　$0.100 - x$　x　x

$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.100 - x},$$

求解一元二次方程，得：$x = 1.32 \times 10^{-3}$，$[H^+] = 1.32 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$，

$$\alpha_{HAc} = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100\% = 1.32\%$$

由上述结果可以看出，已电离的 HAc 仅占 HAc 总浓度的 1.32%，因此可认为 $0.100 - x \approx 0.100$，$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.0100} = 1.33 \times 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$，此时计算的相对误差只有 0.8%。

所以，当 $cK_a \geqslant 20K_w$，且 $c/K_a > 500$ 时，弱酸溶液的$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$。

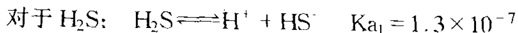
当 $c_{HAc} = 0.0100mol \cdot L^{-1}$时，$cK_a \geqslant 20K_w$，$c/K_a > 500$，$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.0100} = 4.20 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$，$\alpha'_{HAc} = 4.20 \times 10^{-4}/0.0100 = 4.20\%$

说明 对于弱酸或弱碱，将溶液进行稀释，$[H^+]$减小，但弱酸电离度增大，将$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$ 和 $= [H^+]/c$ 合并，可得 $\alpha = \sqrt{c/K_a}$，这就是弱酸弱碱的稀释定律。

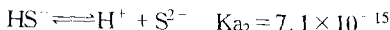
例3 计算饱和 H_2S 溶液（$c_{H_2S} = 0.10mol \cdot L^{-1}$）中的$[H^+]$、$[HS^-]$、$[S^{2-}]$、$[OH^-]$。

解答 溶液中存在 H_2S 的两级电离平衡和水的电离平衡，所以 H^+ 有三个

来源。



对于 H_2S： $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\quad Ka_1 = 1.3\times10^{-7}$



$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\quad Ka_2 = 7.1\times10^{-15}$

因为 $Ka_1/Ka_2 = \dfrac{1.3\times10^{-7}}{7.1\times10^{-5}} \gg 10^2$，所以计算$[H^+]$时只需要考虑 H_2S 的第一步电离。

又因 $cKa_1 = 0.10\times1.3\times10^{-7} > 20\ K_w$，可忽略水的电离；$c/Ka_1 = 0.10/(1.3\times10^{-7}) > 500$，可用简化公式：

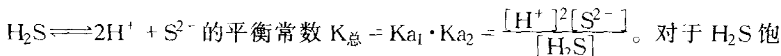
$[H^+] = \sqrt{Ka_1\cdot c_{H_2S}} = \sqrt{0.10\times1.3\times10^{-7}} = 1.1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$。

$[HS^-] \approx [H^+] = 1.1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$

$[S^{2-}]$则需按二级电离平衡计算：$Ka_2 = \dfrac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$，$[S^{2-}] = Ka_2 = 7.1\times10^{-15}mol\cdot L^{-1}$。

$[OH^-] = \dfrac{K_w}{[H^+]} = 9.1\times10^{-11}mol\cdot L^{-1}$

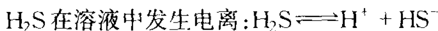
说明 溶液中的$[H^+]$同时满足三个平衡常数表达式，根据多重平衡原则可得总反应：



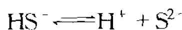
$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ 的平衡常数 $K_{总} = Ka_1\cdot Ka_2 = \dfrac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$。对于 H_2S 饱和溶液$[H_2S] = 0.10mol\cdot L^{-1}$，所以$[S^{2-}] = \dfrac{Ka_1\cdot Ka_2[H_2S]}{[H^+]^2} = \dfrac{9.2\times10^{-23}}{[H^+]^2}$，饱和溶液中$[S^{2-}]$与$[H^+]^2$成反比。因此，可通过调节溶液的酸度来控制$[S^{2-}]$，使金属离子生成硫化物沉淀或使硫化物沉淀溶解，达到分离的目的。

例4 向 $0.10mol\cdot L^{-1}$的 $ZnCl_2$溶液中通 H_2S 气体至饱和($0.10mol\cdot L^{-1}$)时，有无 ZnS 沉淀生成？如欲阻止 ZnS 沉淀生成，溶液的 pH 值应维持在哪一数值？已知 H_2S 的 $Ka_1 = 1.3\times10^{-7}$，$Ka_2 = 7.1\times10^{-15}$，$K_{sp}(ZnS) = 2.0\times10^{-22}$。

解答 溶液中存在着 H_2S 的两级电离平衡、水的电离平衡以及 ZnS 的沉淀溶解平衡。若要使 ZnS 产生沉淀，须满足$[Zn^{2+}][S^{2-}] > K_{sp}(ZnS)$。已知$[Zn^{2+}] = 0.10mol\cdot L^{-1}$，是否生成沉淀取决于 H_2S 电离出来的$[S^{2-}]$。



H_2S 在溶液中发生电离：$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$



$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$

由于 $Ka_1 \gg Ka_2$，故平衡时$[H^+] \approx [HS^-]$，$[S^{2-}] \approx Ka_2 = 7.1\times10^{-15}mol\cdot L^{-1}$，$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 0.10\times7.1\times10^{-15} = 7.1\times10^{-16} > Ksp$，所以有 ZnS 沉淀生成。

欲阻止 ZnS 沉淀生成，须使$[Zn^{2+}][S^{2-}] < K_{sp}(ZnS)$，$[S^{2-}] < \frac{K_{sp}(ZnS)}{[Zn^{2+}]} = \frac{2.0\times10^{-22}}{0.10} = 2.0\times10^{-21}mol\cdot L^{-1}$

在 H_2S 饱和溶液中$[S^{2-}]$受$[H^+]$的影响，所以可通过调节溶液 pH 来控制$[S^{2-}]$$Ka_1\cdot Ka_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$，

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.3\times10^{-7}\times7.1\times10^{-5}\times0.10}{2.0\times10^{-21}}} = 0.21mol\cdot L^{-1}，$$

pH=0.68，所以欲阻止 ZnS 沉淀生成应维持体系的 pH 小于 0.68。

另解：可考虑 ZnS 沉淀在什么条件能溶解，求解过程如下：

溶液中存在 ZnS 沉淀溶解平衡如下：$ZnS + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2S$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{[Zn^{2+}][S^{2-}][H_2S]}{[H^+]^2[S^{2-}]} = \frac{K_{sp}(ZnS)}{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}，$$

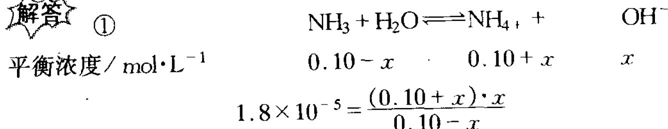
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[Zn^{2+}][H_2S]}{K_{sp}(ZnS)}} = \sqrt{\frac{1.3\times10^{-7}\times7.1\times10^{-15}\times0.01\times0.10}{2.0\times10^{-22}}} =$$

$0.21mol\cdot L^{-1}$，pH = 0.68，当溶液中$[H^+]$大于 $0.21mol\cdot L^{-1}$时，ZnS 沉淀就能溶解。

换句话说，如维持溶液 pH<0.68 就能阻止 ZnS 沉淀生成。

说明 对于难溶物沉淀如果具有酸效应，溶度积常数越小，即沉淀越难溶，则使沉淀溶解所需酸度越高；沉淀酸效应生成的酸的电离常数越大，则使沉淀溶解所需酸度越高。可通过控制溶液不同的 pH，使沉淀分步溶出，达到分离的目的。

例5 今有含 $0.10mol\cdot L^{-1}NH_3$和 $0.10mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$ 的混合溶液 50mL。试计算：①溶液的 pH 值和 NH_3水的电离度；②加入 0.05mL $1.0mol\cdot L^{-1}HCl$ 溶液后，上述溶液的 pH 值；③加入 0.05mL $1.0mol\cdot L^{-1}NaOH$ 溶液后，上述溶液的 pH 值；④将原溶液稀释 10 倍，溶液的 pH 值。（已知 NH_3水 $K_b = 1.8\times10^{-5}$）



解答 ①　$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$　$0.10 - x$　$0.10 + x$　x

$$1.8\times10^{-5} = \frac{(0.10 + x)\cdot x}{0.10 - x}$$

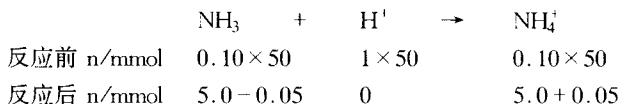
由于 NH_4^+ 的同离子效应，使 NH_3水的电离度大大减小，故 $0.10 - x\approx0.10$，$0.10 + x\approx0.10$，所以：

$$x = 1.8\times10^{-5}\times\frac{0.10}{0.10} = 1.8\times10^{-5}，即[OH^-] = 1.8\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$$

$pOH=4.74 \qquad pH=9.26$

$\alpha=\frac{1.8\times10^{-5}}{0.10}\times100\%=0.018\%$

②首先考虑加入的 HCl 与 NH_3发生反应



	NH_3	+	H^+	→	NH_4^+
反应前 n/mmol	0.10×50		1×50		0.10×50
反应后 n/mmol	$5.0-0.05$		0		$5.0+0.05$

再考虑因体积的变化,物质的量的变化引起的浓度变化。

$c_{NH_3}=(5.0-0.05)/(50+0.05)=4.95/50.05mol\cdot L^{-1}$

$c_{NH_4^+}=(5.0+0.05)/(50+0.05)=5.05/50.05mol\cdot L^{-1}$

最后考虑平衡时各组分的浓度$[NH_3]=(4.95/50.05-x)$,$[NH_4^+]=(5.05/50.05+x)$

代入 NH_3水电离平衡常数表达式 $x=1.8\times10^{-5}\times\frac{(4.95/50.05)-x}{(5.05/50.05)+x}$

由于 NH_4^+的同离子效应,可将$(4.95/50.05)-x$ 近似为$(4.95/50.05)$,$(5.05/50.05+x)$近似为$(5.05/50.05)$,求得 $x=1.8\times10^{-5}\times\frac{4.95}{5.05}=1.76\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$,$pH=9.25$

③解法同②,结果为$[OH^-]=1.8\times10^{-5}\times\frac{5.05}{4.95}=1.84\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$,$pH=9.26$

④稀释后,$c_{NH_3}=0.010mol\cdot L^{-1}$,$c_{NH_4^+}=0.010mol\cdot L^{-1}$,

$[OH^-]=1.8\times10^{-5}\times\frac{0.010-x}{0.010+x}=1.8\times10^{-5}\times\frac{0.010}{0.010}=1.8\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$,$pH=9.26$

说明 由于 NH_3和 NH_4^+组成了缓冲溶液,所以加入少量酸、碱或稍加稀释,溶液的 pH 基本保持不变。

例6 配制 1L pH=5 的缓冲溶液,如果溶液中 HAc 浓度为 $0.20mol\cdot L^{-1}$,需 $1mol\cdot L^{-1}$的 HAc 和 $1mol\cdot L^{-1}$ NaAc 各多少升?



已知 $pKa=4.75$;$c_{酸}=0.20mol\cdot L^{-1}$

(1)首先计算缓冲溶液中 NaAc 的浓度 $c_{盐}$,$pH=pK_a-\lg\frac{c_{酸}}{c_{盐}}$,$5=4.75-\lg\frac{0.20}{c_{盐}}$,$c_{盐}=0.36mol\cdot L^{-1}$。

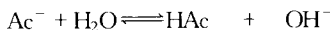
(2)计算所需酸和盐的原始浓度，据稀释公式 $c_1V_1 = c_2V_2$

需 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$HAc 的体积 $V_1 = \dfrac{0.20\times1}{1} = 0.2\ \text{L}$，

需 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$NaAc 的体积 $V_1' = \dfrac{0.36\times1}{1} = 0.36\text{L}$。

例7 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 溶液的 pH 和水解度 h。已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.76\times10^{-5}$。

解答 (1)求溶液 pH，忽略水电离出来的 OH^-，可认为[OH^-]=[HAc]。设溶液中[OH^-]$=x$，



$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc \quad + \quad OH^-$$

平衡浓度/$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$：　$0.10 - x$　　x　　x

而 $0.10 - x$ 近似为 0.10，即$[Ac^-] = c_{盐}$，$K_h = \dfrac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \dfrac{x^2}{0.10}$

$$x = \sqrt{K_h\times0.10} = \sqrt{\frac{1.0\times10^{-14}}{1.76\times10^{-5}}\times0.1} = 7.5\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pH} = 8.9$$

(2)求水解度 h，$h\% = \dfrac{[OH^-]}{盐}\times100 = \dfrac{7.5\times10^{-6}}{0.10}\times100 = 0.0075$

例8 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}Na_2CO_3$溶液的 pH 和水解度。

解答 Na_2CO_3的水解是分级进行的，$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

$$Kh_1 = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0\times10^{-14}}{5.61\times10-11} = 1.78\times10^{-4}$$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$　　$Kh_2 = \dfrac{K_w}{K_1} = \dfrac{1.0\times10^{-14}}{4.30\times10^{-7}} = 2.32\times10^{-8}$

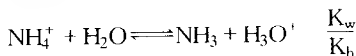
因为 $Kh_1 \gg Kh_2$，所以 Na_2CO_3的水解当成一元弱酸强碱盐处理。

(1)求 pH，$[OH^-] = \sqrt{K_{h1}\cdot c_{盐}} = \sqrt{1.78\times10^{-4}\times0.10} = 4.22\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，pH=11.63

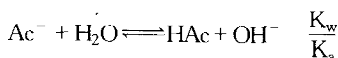
(2)求水解度 h，$h\% = \dfrac{[OH^-]}{c_{盐}}\times100 = \dfrac{4.22\times10^{-3}}{0.010}\times100 = 4.22$

例9 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}NH_4Ac$ 溶液的 pH 和水解度 h。

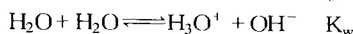
解答 (1)NH_4Ac 溶液中存在如下平衡：



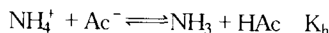
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$　　$\dfrac{K_w}{K_b}$



$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^- \quad \frac{K_w}{K_a}$



$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_w$



$NH_4^+ + Ac^- \rightleftharpoons NH_3 + HAc \quad K_h$

根据多重平衡原则,求得 $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$,每个 NH_4Ac 电离必生成一个 NH_4^+ 和一个 Ac^-。

根据物料平衡原则,溶液中某一组分的原始浓度 c 应该等于它在溶液中各种存在形式的浓度之和,因此有 $c = [NH_4^+] + [NH_3]$ $c = [Ac^-] + [HAc]$,

即 $[NH_4^+] + [NH_3] = [Ac^-] + [HAc]$

由于 HAc 的 K_a 和 NH_3 的 K_b 相差很小,$K_a \approx K_b$,当水解平衡时,溶液中生成的 $[HAc] \approx [NH_3]$,水解后剩余的 $[Ac^-] \approx [NH_4^+]$,所以

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[HAc][NH_3]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{[HAc]^2}{[Ac^-]^2} = \frac{[H^+]^2}{[K]_a^2},$$

所以算得 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.8 \times 1.8 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}}} = 1.0 \times 10^{-7}$ $mol \cdot L^{-1}$,pH = 7



(2)水解度求算: $NH_4^+ + Ac^- \rightleftharpoons NH_3 + HAc \quad K_h$

	NH_4^+	Ac^-	NH_3	HAc
初始浓度/$mol \cdot L^{-1}$	0.10	0.10	0	0
平衡浓度/$mol \cdot L^{-1}$	0.10(1 − h)	0.10(1 − h)	0.10h	0.10h

$$K_h = \frac{0.010h \times 0.10h}{0.10(1-h) \times 0.10(1-h)} = \frac{h^2}{(1-h)^2},$$

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_n}} = \frac{\sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}} = \frac{\sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}}}{1 + \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}}}} = 0.56\%$$

说明 1. $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$ 只能用于计算 K_a 和 K_b 相差不大的弱酸弱碱盐水解后溶液的 $[H^+]$,因 K_a 和 K_b 相差很大时,$\frac{[c_{碱}]}{[c_{碱根}]}$ 不等于 $\frac{[c_{酸}]}{[c_{酸根}]}$;

2. $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$ 表明弱酸弱碱盐水解后溶液的酸碱性与 K_a 和 K_b 有关,即与酸碱本性有关,而与酸碱的浓度无关。例如 NH_4CN 溶液呈碱性,NH_4F 溶液呈酸性,但溶液酸碱性不会太强。将该式稍加推广,$K_a \frac{碱性}{酸性} K_b$ 中性,可用来说明溶液的酸碱性。

例10 计算 0.10mol·L^{-1} $NaHCO_3$溶液的 pH。


$NaHCO_3$在溶液中完全电离，$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$，HCO_3^- 在溶液中又存在两个平衡：$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$　　$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$，

平衡后，溶液中　$[CO_3^{2-}]+[OH^-]=[H^+]+[H_2CO_3]$　　(1)，

因为 $K_{a_1}=\dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$　　$K_{a_2}=\dfrac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$，

所以 $[CO_3^{2-}]=\dfrac{K_{a_2}[HCO_3^-]}{[H^+]}$，$[H_2CO_3]=\dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[K_{a_1}]}$，$[OH^-]=\dfrac{K_w}{[H^+]}$，

代入(1)式，$\dfrac{K_{a_2}[HCO_3^-]}{[H^+]}+\dfrac{K_w}{[H^+]}=[H^+]+\dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{a_1}}$，

整理得：$[H^+]=\sqrt{\dfrac{K_{a_1}(K_{a_2}[HCO_3^-]+K_w}{K_{a_1}+[HCO_3^-]}}$

因为 HCO_3^- 的水解度不大，所以平衡后溶液中 $[HCO_3^-]$ 可近似为 $NaHCO_3$的浓度 c，

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c+K_w)}{K_{a_1}+c}}$$

当 $K_{a_2}\cdot c>20K_w$，$c/K_{a_1}>500$，

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{c}}=\sqrt{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}=\sqrt{4.3\times^{-7}\times5.6\times10^{-11}}=4.9\times10^{-9}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}，$$

pH=8.31

说明　利用 $[H^+]=\sqrt{K_{a_1}\cdot K_{a_2}}$ 公式求解多元弱酸酸式盐溶液 pH 时，必须满足：

$K_{a_2}\cdot c>20K_w$，$c/K_{a_1}>500$；

当两个前提条件不满足，则不能利用上式进行计算，要根据实际情况进行近似。

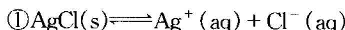
如要求 0.0050mol·L^{-1}酒石酸钾溶液的 pH，酒石酸的 $K_1=9.1\times10^{-4}$，$K_a^2=4.3\times10^{-5}$，

$K_2\cdot c=4.3\times10^{-5}\times0.0050>20K_w$，$c/K_1=0.0050/(9.1\times10^{-4})<10$，故采用

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1}+c}}=\sqrt{\frac{9.1\times10^{-4}\times4.3\times10^{-5}\times0.0050}{9.1\times10^{-4}+0.0050}}=1.82\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}，$$

pH=3.74。

例11 已知 AgCl 和 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 分别为 1.77×10^{-10} 和 1.12×10^{-12}，求它们的溶解度(S)。

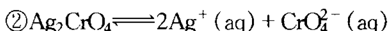
解答 

$$①AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$ 　　S　　S

$K_{sp}(AgCl)=[Ag^+][Cl^-]=S\cdot S$，因此

AgCl 的溶解度 $S=\sqrt{K_{sp}}=\sqrt{1.77\times10^{-10}}=1.33\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$。



$$②Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$ 　2 S　　S

$K_{sp}(Ag_2CrO_4)=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(2S)^2\cdot S=4S^3$，

$$S=\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}=\sqrt[3]{\frac{1.12\times10^{-12}}{4}}=6.54\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$$

说明 对于 A_mB_n 型难溶电解质，沉淀溶解平衡如下：



$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA(aq) + nB(aq)$$

平衡浓度/$mol\cdot L^{-1}$ 　　mS　　nS

$$K_{sp}(A_mB_n)=[A]^m[B]^n=(mS)^m\cdot(nS)^n=m^m\cdot n^nS^{m+n},\ S=\sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m\cdot n^n}}$$

例12 将 3.0mL $6.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ $AgNO_3$ 溶液与 2.0mL $2.0\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ K_2CrO_4 溶液混合，是否能析出 Ag_2CrO_4 沉淀？已知 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)=9.6\times10^{-12}$

解答 混合后 $[Ag^+]=\frac{3.0\times6.0\times10^{-4}}{3.0+2.0}=3.6\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$；

$$[CrO_4^{2-}]=\frac{2.0\times2.0\times10^{-3}}{3.0+2.0}=8.0\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$$

$Q_i=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(3.6\times10^{-4})^2\times8.0\times10^{-4}=1.04\times10^{-10}>9.6\times10^{-12}$

$Q_i>K_{sp}$，所以有沉淀生成。

例13 计算欲使 Fe^{3+} 沉淀完全，要求溶液的 pH 值不低于多少？

已知 $K_{sp}[Fe(OH)_3]=1.1\times10^{-36}$

解答 沉淀完全时，溶液中 $[Fe^{3+}]$ 可认为是 $10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，则此时

$$[OH^-]^3=\frac{K_{sp}}{[Fe^{2+}]}=\frac{1.1\times10^{-36}}{1\times10^{-5}}=1.1\times10^{-31},[OH^-]=4.79\times10^{-12}$$

$pOH = 12 - lg4.79 = 11.32, pH = 14 - 10.32 = 3.68$。

所以欲使 Fe^{3+} 沉淀完全,要求溶液的 pH 值不低于 3.68。

例14 计算 $BaSO_4$ 在 25℃ 纯水和 $0.010mol \cdot L^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中的溶解度 $(g \cdot L^{-1})$。

$K_{sp}(BaSO_4) = 1.08 \times 10^{-10}$。

解答 ①$BaSO_4$ 是 1:1 型难溶盐,所以其在水中的溶解度

$S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 1.03 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

将溶解度单位换算为 $g \cdot L^{-1}$,$S = 1.03 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1} \times 233.3 g \cdot mol^{-1} = 2.40 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}$

②Na_2SO_4 在水中完全电离,$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}$,

溶液中还存在 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡:$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$,

平衡时,$[Ba^{2+}] = S\ mol \cdot L^{-1}$,$[SO_4^{2-}] = S + 0.010 \approx 0.010 mol \cdot L^{-1}$,

$K_{sp}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = S \times 0.010 = 1.08 \times 10^{-10}$,$S = 1.08 \times 10^{-8} mol \cdot L^{-1}$

将溶解度单位换算为 $g \cdot L^{-1}$,$S = 1.08 \times 10^{-8} mol \cdot L^{-1} \times 233.3 g \cdot mol^{-1} = 2.52 \times 10^{-6} g \cdot L^{-1}$

说明 由于同离子的存在大大降低了难溶盐的溶解度,在沉淀反应中常加入适当过量的沉淀剂使被沉淀离子沉淀完全。另外,在洗涤沉淀时,利用同离子效应选择合适的洗涤剂可降低损耗率。

例15 溶液中 Fe^{3+} 与 Mg^{2+} 的浓度均为 $0.10 mol \cdot L^{-1}$,使 Fe^{3+} 定量沉淀完全而 Mg^{2+} 不沉淀的 pH 范围是多少? 已知 $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 1.1 \times 10^{-36}$,$K_{sp}[Mg(OH)_2] = 1.2 \times 10^{-11}$。

解答 Fe^{3+} 定量沉淀完全时,溶液中 Fe^{3+} 的浓度 $\leqslant 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$,

又因为 $K_{sp}(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}][OH^-]^3$,这就要求 $[OH^-]^3 \geqslant \frac{K_{sp}}{[Fe^{3+}]} = \frac{1.1 \times 10^{-36}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.1 \times 10^{-31}$,$[OH^-] \geqslant \sqrt[3]{1.1 \times 10^{-31}} = 4.79 \times 10^{-11} mol \cdot L^{-1}$,$pH \geqslant 3.68$。

要使 Mg^{2+} 不沉淀,需要满足:$[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leqslant K_{sp}(Mg(OH)_2)$,

$[OH^-]^2 \leqslant \frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]} = \frac{1.2 \times 10^{-11}}{0.10} = 1.2 \times 10^{-10}$,$[OH^-] \leqslant \sqrt{1.2 \times 10^{-10}} =$

$1.1\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$,

pH≤9.04,所以要使 Fe^{3+} 定量沉淀完全而 Mg^{2+} 不沉淀的 pH 范围是 3.68≤pH≤9.04。


计算使 0.10mol MnS 溶解于 1L 盐酸中所需盐酸的最低浓度。$K_{sp}(MnS)=1.4\times10^{-15}$,氢硫酸的分级电离常数 $K_{a_1}=5.7\times10^{-8}$, $K_{a_2}=1.2\times10^{-15}$。


MnS(s)在盐酸中存在以下平衡:$MnS(s)+2H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}+H_2S$

$$K=\frac{[Mn^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}=\frac{[Mn^{2+}][S^{2-}][H_2S]}{[H^+]^2[S^{2-}]}=\frac{K^{sp}}{K_{a_1}\cdot K_{a_2}},$$

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}\cdot K_{a_2}[Mn^{2+}][H_2S]}{K_{sp}}}$$

$[Mn^{2+}]=0.10mol\cdot L^{-1}$, $[H_2S]\approx0.10mol\cdot L^{-1}$($H_2S$ 饱和液的浓度),

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}\cdot K_{a_2}[Mn^{2+}][H_2S]}{K_{sp}}}=$$

$$\sqrt{\frac{5.7\times10^{-8}\times1.2\times10^{-15}\times0.10\times0.10}{1.4\times10^{-15}}}=2.2\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}。$$

例17 计算反应 $AgCl(s)+I^- \rightleftharpoons AgI(s)+Cl^-$ 的平衡常数。已知 $K_{sp}(AgCl)=1.56\times10^{-10}$, $K_{sp}(AgI)=1.5\times10^{-16}$。

解答 对于反应 $AgCl(s)+I^- —— AgI(s)+Cl^-$

$$平衡常数\ K=\frac{[Cl^-]}{[I^-]}=\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[Ag^+][I^-]}=\frac{K_{sp}(AgCl)}{K_{sp}(AgI)}=\frac{1.56\times10^{-10}}{1.5\times10^{-16}}=1.04\times10^6$$

平衡常数很大,所以上述反应进行得很完全,

在含 I^- 的溶液中 AgCl 沉淀转化为更难溶的 AgI 沉淀。

例18 写出下电池的反应式,$(-)Zn\mid Zn^{2+}(1mol\cdot L^{-1})\parallel Cu^{2+}(1mol\cdot L^{-1})\mid Cu(+)$,

并根据标准电极电势 Φ^θ 求 298K 时电池反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和电池 E^θ。


Zn 为负极,Cu 为正极,电池反应为:$Zn+Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}+Cu$

查表得 $\varphi^\theta_{Zn^{2+}/Zn}=-0.763V$, $\varphi^\theta_{Cu^{2+}/Cu}=0.34V$,

$E^\theta=\varphi^\theta_{(+)}-\varphi^\theta_{(-)}=0.34-(-0.763)=1.10V$;

$\Delta_r G_m^\theta=-nFE^\theta=2\times96.5\times1.10=-212KJ\cdot mol^{-1}$

例19 试解释在标准状态下，三氯化铁溶液为什么可以溶解铜板？

解答 查标准电极电势表得：$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$　　$\Phi^\theta = 0.337V$，

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$　　$\Phi^\theta = 0.770V$，

电极电势正值大的电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化型可作氧化剂，能氧化电极电势小的电对 Cu^{2+}/Cu 的还原型，氧化还原反应为：$2Fe^{3+} + Cu \xlongequal{} 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$，因为 $E^0 = 0.770 - 0.337 > 0$，所以反应向右自发进行，三氯化铁溶液可以溶解铜板。

例20 今有一含有 Cl^-、Br^-、I^- 三种离子的混合溶液，欲使 I^- 氧化为 I_2 又不致使 Br^-、Cl^- 氧化，在常用的氧化剂 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $KMnO_4$ 中选择哪一种能符合上述要求？

解答 查标准电极电势表得：

$\Phi^\theta_{I_2/I^-}$	$\Phi^\theta_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$	$\Phi^\theta_{Br_2/Br^-}$	$\Phi^\theta_{Cl_2/Cl^-}$	$\Phi^\theta_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$
0.535V	0.770V	1.085V	1.3533V	1.491V

从以上数值可以看出，MnO_4^- 可将 I^-、Br^-、Cl^- 分别氧化为 I_2、Br_2、Cl_2，故 $KMnO_4$ 不符合上述要求。而 $\Phi^\theta_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 比 $\Phi^\theta_{I_2/I^-}$ 大，却小于 $\Phi^\theta_{Br_2/Br^-}$ 和 $\Phi^\theta_{Cl_2/Cl^-}$，因此 Fe^{3+} 可以将 I^- 氧化成 I_2，$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$，而又不致将 Br^-、Cl^- 氧化。

例21 求 298K 时反应①$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \xlongequal{} Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$，

②$\frac{1}{2}Cl_2(g) + Br^-(aq) \xlongequal{} \frac{1}{2}Br_2(l) + Cl^-(aq)$ 的平衡常数 K_1^0 和 K_2^0 各是多少？

解答 反应中①和②转移的电子数分别为 $n_1 = 2, n_2 = 1$；但 $\Phi^\theta_{Cl_2/Cl^-}$ 和 $\Phi^\theta_{Br_2/Br^-}$ 的值却不随电极反应中的计量数不同而改变，故反应中①和②的 E^0 是相同的。

$E_1^\theta = E_2^\theta = \Phi^\theta_{(+)} - \Phi^\theta_{(-)} = \Phi^\theta_{Cl_2/Cl^-} - \Phi^\theta_{Br_2/Br^-} = 1.36 - 1.08 = 0.28V$

对于反应①，$n_1 = 2$，$\lg K_1^0 = 2 \times 0.28/0.0591 = 9.5$　　$K_1^0 = 3.0 \times 10^9$

对于反应②，$n_2 = 1$，$\lg K_2^0 = 1 \times 0.28/0.0591 = 4.7$　　$K_2^0 = 5.5 \times 10^4$

说明 比较 K_1^θ 和 K_2^θ 结果，有 $K_1^\theta = (K_2^\theta)^2$，这是由于化学反应方程式中的计

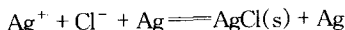
量数不同造成的。但这并不影响平衡时$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]}$比值。

$$K_1^\theta = \frac{[Cl^-]^2}{(p_{Cl_2}/p^\theta)\cdot[Br^-]^2} = 3.0\times10^9, K_2^\theta = \frac{[Cl^-]}{(p_{Cl_2}/p^\theta)^{1/2}\cdot[Br^-]}$$

设平衡时 $p_{Cl2} = p^\theta$，则根据反应①算得$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 5.5\times10^4$，根据反应②算得$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 5.5\times10^4$，即平衡时$[Br^-]$只有$[Cl^-]$的 55 万分之一，说明 E^0在 0.2～0.3V 时，平衡常数已经很大了，反应已经进行得很完全了。

例22 根据标准电极电势求 $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$的 K 和 AgCl(s)的 K_{sp}。

解答 将 Ag^+生成 AgCl(s)的反应方程式两边各加 1 个金属 Ag，得下式：



$$Ag^+ + Cl^- + Ag \rightleftharpoons AgCl(s) + Ag$$

上述反应可以分解为两个电对：其一为 Ag^+ 和 Ag 电对；其二为 AgCl(s)和 $Cl^- + Ag$ 的电对。两个电对的电极电势值查表结果如下：

$(-)AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^- \quad \Phi^\theta = 0.2223V$

$(+)Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \quad \Phi^\theta = 0.7996V$

从电极电势的数值可以看出，$AgCl(s)/Ag + Cl^-$ 应为负极，Ag^+/Ag 应为正极。

电池的电动势 $E^\theta = \Phi^\theta_{(+)} - \Phi^\theta_{(-)} = \Phi^\theta_{Ag^+/Ag} \ \Phi^\theta_{AgCl(s)/Ag^+} = 0.7996 - 0.2223 = 0.5773V$ 所以 $\lg K = \frac{0.7996 - 0.2223}{0.0592} = 9.75 \quad K = 5.62\times10^9$ AgCl(s)的 $K_{sp} = 1/K = 1.78\times10^{-10}$

对于 AgCl(s)的 K_{sp}还可利用能斯特方程式进行求算：

$$\Phi^\theta_{AgCl(s)/Ag^+} = \Phi^\theta_{Ag^+/Ag} + 0.0592\ \lg[Ag^+] = 0.7996 + 0.0592\ \lg\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$= 0.7996 + 0.0592\ \lg K_{sp} = 0.2223$$

整理得 $\lg K_{sp} = \frac{0.2223 - 0.7996}{0.0592} = -9.75, K_{sp} = 10^{-9.75} = 1.78\times10^{-10}$

例23 判断 $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$在标准状态下和在$[Fe^{3+}] = 0.001 mol\cdot L^{-1}$，

$[I^-] = 0.001mol\cdot L^{-1}$，$[Fe^{2+}] = 1mol\cdot L^{-1}$时反应方向如何？

解答 在标准状态下：$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \quad \Phi^\theta_{I_2/I^-} = 0.535V$

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad \Phi^\theta_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.770V$

$E^{\theta}=\Phi^{\theta}_{(+)}-\Phi^{\theta}_{(-)}=\Phi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}-\Phi^{\theta}_{I_2/I}=0.770-0.535=0.235>0$，

反应方向为 $2Fe^{3+}+2I^{-}=\!=\!=2Fe^{2+}+I_2$

在非标准状态：氧化剂：$\Phi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=\Phi^{\theta}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\dfrac{0.0592}{n}\lg\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}=0.770+0.0592\lg\dfrac{0.001}{n}=0.592V$

还原剂：$\Phi_{I_2/I^-}=\Phi^{\theta}_{I_2/I^-}+\dfrac{0.0592}{2}\lg\dfrac{[I_2]}{[I^-]^2}=0.535+\dfrac{0.0592}{2}\lg\dfrac{1}{(0.001)^2}=0.713V$

$E=0.592-0.713=-0.121<0$，所以反应逆向进行：$2Fe^{2+}+I_2=2Fe^{3+}+2I^-$

例24 银棒插入 $AgNO_3$溶液中，加入 KBr 溶液至 AgBr 沉淀生成，并使溶液中 Br^-离子浓度为 $0.10mol\cdot L^{-1}$，组成一个半电池；另一个半电池由铜棒插入 $0.10mol\cdot L^{-1}$ $Cu(NO_3)_2$溶液中构成。两者构成原电池后，测得电动势为 0.22V，铜为正极。求算 AgBr 的 K_{sp}。

解答 电池的电动势 $E=\Phi_{(+)}-\Phi_{(-)}=\Phi_{Cu^{2+}/Cu}-\Phi_{Ag^+/Ag}=\left(\Phi^{\theta}_{Cu^{2+}/Cu}+\dfrac{0.0592}{2}\lg[Cu^{2+}]\right)-(\Phi^{\theta}_{Ag^+/Ag}+0.059\lg[Ag^+])$

$=0.34+\dfrac{0.0592}{2}\lg 0.10-(0.80+0.059\lg[Ag^+])=0.22V$

$[Ag^+]=9.2\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$，此 Ag^+ 浓度即为与 AgBr(s) 和 $[Br^-]=0.10mol\cdot L^{-1}$达成平衡的$[Ag^+]$。所以 AgBr 的 $K_{sp}=[Ag^+][Br^-]=9.2\times10^{-13}\times0.10=9.2\times10^{-14}$

说明 此题中$[Ag^+]$太低，用一般的化学分析的方法是无法直接测定的，但电池的电动势 0.22V 很容易测准，因此 AgBr 的 K_{sp}就是用电动势法测定的，不少难溶化合物的 K_{sp}都是用电动势法测定的。另外弱酸的电离平衡常数也常用电动势法测定：弱酸的总浓度已知或者通过酸碱中和滴定测定，弱酸溶液中的$[H^+]$可用 pH 计测定。pH 计由饱和甘汞电极和玻璃电极组成，饱和甘汞电极由金属汞(Hg)、固体甘汞(Hg_2Cl_2)和饱和 KCl 溶液组成，其电极反应为：$Hg_2Cl_2+2e^-\rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$，饱和甘汞电极有稳定的确定的电势值(298K 时为 0.2410V)。玻璃电极的主要部分是头部的球泡，它由对 H^+特殊敏感的玻璃膜组成。球泡内部装有 pH 值一定的缓冲溶液，其中插入一个 Ag－AgCl 电极，整个构成玻璃电极。玻璃电极的电势 $\Phi_{玻}=\Phi_{玻}-0.059pH$。式中 pH 是待测溶液的 pH 值，$\Phi_{玻}$是玻璃电极的仪器常数，随玻璃膜和膜内缓冲溶液的 pH 而异。测定溶液 pH 值时，将甘汞电极和玻璃电极一起插入待测溶液中组成电池，电池电动势 $E=\Phi_{汞}-\Phi_{玻}$

$= 0.2410 - \Phi'_{玻} + 0.059pH =$ 常数 $+ 0.059pH$，测定时先用已知 pH 值的标准缓冲溶液校正仪器，测得的电动势读数直接用 pH 值表示，这样在测定未知溶液时可直接读出 pH 值。

例25 已知 MnO_4^- / MnO_4^{2-} 的 $\Phi^0 = 0.56V$，MnO_4^{2-} / MnO_2 的 $\Phi^0 = 0.60V$，溶液中 MnO_4^{2-} 的起始浓度为 $0.1mol \cdot L^{-1}$。要将 MnO_4^{2-} 的歧化率控制在 10% 以内，求溶液中 pH 的最低值。

解答 MnO_4^{2-} 在碱性溶液中发生歧化反应的方程式为：



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O = MnO_2 + 2MnO_4^- + 4OH^-,$$

根据 $\lg K = \dfrac{n(\Phi^0_+ - \Phi^0_-)}{0.0592}$，得 $\lg K = \dfrac{[MnO_4^-]^2[OH^-]^4}{[MnO_4^{2-}]^3} = \dfrac{2(0.60 - 0.56)}{0.059}$，

$$pH - 14.34 - \frac{1}{4}\lg\frac{[MnO_4^-]^2}{[MnO_4^{2-}]^3} = 14.34 - \frac{1}{4}\lg\frac{(0.01 \times 2/3)^2}{0.09^3} = 14.64,$$

即要将 MnO_4^{2-} 的歧化率控制在 10% 以内，溶液中 pH 至少为 14.6 以上。

例26 已知 Ni^{2+} 与 NH_3 的累积稳定常数 β_1、β_2、β_3、β_4、β_5、β_6，其中 $\beta_n = \dfrac{[Ni(NH_3)_n^{2+}]}{[Ni^{2+}][NH_3]^n}$。当 Ni^{2+} 与 NH_3 的混合溶液中游离的 NH_3 的浓度为 $[NH_3]$ 时，下列离子的浓度之比：$[Ni^{2+}]:[Ni(NH_3)^{2+}]:[Ni(NH_3)_2^{2+}] \cdots\cdots [Ni(NH_3)_6^{2+}] =$ ________。

解答 在 Ni^{2+} 与 NH_3 的混合溶液中存在着 Ni^{2+}、$Ni(NH_3)^{2+}$、$Ni(NH_3)_2^{2+}$、$Ni(NH_3)_3^{2+}$、$Ni(NH_3)_4^{2+}$、$Ni(NH_3)_5^{2+}$、$Ni(NH_3)_6^{2+}$ 型体，Ni^{2+} 与 NH_3 的累积稳定常数分别为

$$\beta_1 = \frac{[Ni(NH_3)^{2+}]}{[Ni^{2+}][NH_3]}, \beta_2 = \frac{[Ni(NH_3)_2^{2+}]}{[Ni^{2+}][NH_3]^2}, \cdots\cdots, \beta_6 = \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[Ni^{2+}][NH_3]^6},$$

所以 $[Ni^{2+}]:[Ni(NH_3)^{2+}]:[Ni(NH_3)_2^{2+}] \cdots [Ni(NH_3)_6^{2+}]$

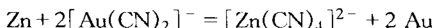
$= [Ni^{2+}]:\beta_1[Ni^{2+}][NH_3]:\beta_2[Ni^{2+}][NH_3]^2:\cdots\beta_6[Ni^{2+}][NH_3]^6$

$= 1:\beta_1[NH_3]:\beta_2[NH_3]^2:\beta_3[NH_3]^3:\beta_4[NH_3]^4:\beta_5[NH_3]^5:\beta_6[NH_3]^6$。

例27 金属金常常可以在铝硅酸盐岩石中发现，它很细地分散在其他矿物中。通过暴露在空气中的氰化钠溶液处理破碎后的矿石来提取，在此过程金慢慢转变成可溶于水的 $[Au(CN)_2]^-$（$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$）。达到平衡后，被泵出的水相用锌与金的配合物反应转化为金属金，锌则转化为

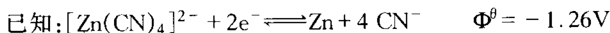


$[Zn(CN)_4]^{2-}$



$Zn + 2[Au(CN)_2]^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Au$

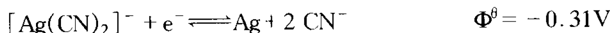
(1)金在自然界中经常和银形成合金，银也可以被暴露在空气中的氰化钠溶液氧化，500L $0.0100 mol \cdot L^{-1}$ $[Au(CN)_2]^-$ 和 $0.0030 mol \cdot L^{-1}$ $[Ag(CN)_2]^-$ 的溶液经蒸发掉三分之一体积的液体后用锌(40g)处理。假设偏离标准条件是不重要的，而且所有的氧化还原反应都进行到底了，试计算在反应停止后的 $[Au(CN)_2]^-$ 和 $[Ag(CN)_2]^-$。



已知：$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4\ CN^-$　　$\Phi^\theta = -1.26V$



$[Au(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Au + 2\ CN^-$　　$\Phi^\theta = -0.60V$



$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Ag + 2\ CN^-$　　$\Phi^\theta = -0.31V$

(2) $[Au(CN)_2]^-$ 在一定条件下是很稳定的络合物。欲使 99% 的金在溶液中以该氰配合物的形式存在，问需要多大浓度的氰化钠？已知：$[Au(CN)_2]^-$ 的 $K_f = 4 \times 10^{28}$。

解答 $E^\theta_{(Ag/Zn)} = \Phi^\theta_{[Ag(CN)_2]^-/Ag} - \Phi^\theta_{[Zn(CN)_4]^{2-}/Zn} = -0.31 - (-1.26) = 0.95V$；

$E^\theta_{(Au/Zn)} = \Phi^\theta_{[Au(CN)_2]^-/Au} - \Phi^\theta_{[Zn(CN)_4]^{2-}/Zn} = -0.60 - (-1.26) = 0.66V$，

$E^\theta_{(Ag/Zn)} > E^\theta_{(Au/Zn)}$，故 $[Ag(CN)_2]^-$ 先被 Zn 还原。

反应前 $n_{Ag} = 0.0030 \times 500 = 1.5mol$；$n_{Au} = 0.0100 \times 500 = 5mol$；

$n_{Zn} = 40/65.38 = 0.61mol$，按反应式 $Zn + 2[Ag(CN)_2]^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Ag$，

故 0.61mol Zn 消耗 1.22mol $[Ag(CN)_2]^-$。

剩余 $[Ag(CN)_2]^-$ 的物质的量为 $1.5 - 1.22 = 0.28mol$，所以 $[Au(CN)_2]^-$ 不会被还原。

反应停止后，体积是原体积的 1/3，所以 $c_{[Au(CN)_2]^-} = 0.010 \times 3 = 0.030 mol \cdot L^{-1}$；$c_{[Ag(CN)_2]^-} = 0.28 \times 3/500 = 0.002 mol \cdot L^{-1}$。

(2) $Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$ $K_f = 4 \times 10^{28}$，

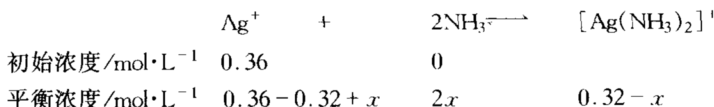
据题意 $[Au(CN)_2]^- / \{[Au^+] + [Au(CN)_2]^-\} = 99\%$，

则 $[Au(CN)_2]^- / [Au^+] = 99$，$K_f \dfrac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CH^-]^2} = \dfrac{99}{[CN^-]^2} = 4 \times 10^{28}$，

$[CN^-] = 5 \times 10^{14} mol \cdot L^{-1}$

例28 0.29mol NH_3 溶解在 0.45L $0.36mol \cdot L^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液中，已知 NH_3 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$，$\beta_{2[Ag(NH_3)_2]^+} = 1.6 \times 10^7$，计算平衡时各物种的浓度。

解答 体系中 NH_3 的初始浓度为 0.29/0.45 = 0.64mol·L^{-1}，Ag^+ 的初始浓度为 0.36mol·L^{-1}，由于 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的稳定常数很大，可设 Ag^+ 与 NH_3 按比例完全反应，NH_3 全部反应生成 0.32mol·L^{-1} 的 $[Ag(NH_3)_2]^+$，然后再考虑 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的离解。设 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 离解生成 NH_3 的浓度为 $2x$ mol·L^{-1}，则



	Ag^+	+	$2NH_3 \rightleftharpoons$	$[Ag(NH_3)_2]^+$
初始浓度/mol·L^{-1}	0.36		0	
平衡浓度/mol·L^{-1}	$0.36-0.32+x$		$2x$	$0.32-x$

β_2 很大，所以 $[Ag^+]\approx 0.04$mol·L^{-1}，$[Ag(NH_3)_2]^+\approx 0.32$mol·L^{-1}，

$$\beta_2=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}=\frac{0.32}{0.04\times 2x}=1.6\times 10^7,\ x=3.5\times 10^{-4}\text{mol·L}^{-1},$$

所以平衡时 $[NH_3]=2x=7.0\times 10^{-4}$mol·L^{-1}，$[Ag^+]=0.04$mol·L^{-1}，

$[Ag(NH_3)_2]^+\approx 0.32$mol·L^{-1}，又 $K_b=\dfrac{[NH_4^+][OH]}{[NH_3]}=1.8\times 10^{-5}$，

$[NH_4^+]=[OH^-]=\sqrt{1.8\times 10^{-5}\times 7.0\times 10^{-4}}=1.1\times 10^{-4}$mol·L^{-1}。

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1.0\times 10^{-14}}{1.1\times 10^{-14}}-8.9\times 10^{-11}\text{mol·L}^{-1}。$$

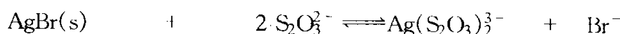
例29 在 Fe^{3+} 溶液中加入适量的 KSCN 溶液，立即变为深红色，然后将溶液调节至中性，再加入足量 KF 溶液，红色立即褪去。试解释其原因。

解答 Fe^{3+} 在水溶液中以水合铁离子存在，呈淡紫色，加入 KSCN 溶液后，SCN^- 有较强的配位能力，取代 H_2O 与 Fe^{3+} 配合，配位数可以是 1～6，其中以 1,2 配合为主，其稳定常数为 $10^{2.95}$，$10^{3.36}$。Fe^{3+} 与 SCN^- 形成的配合物呈深红色，主要反应式为：$Fe^{3+}+SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$。$F^-$ 与 Fe^{3+} 能形成极稳定的配合物，配位数是 1～6，常表示为 FeF_6^{3-}，稳定常数很大。向硫氰合铁配合物中加入 F^-，配合物转化为氟铁配合物，颜色为无色，主要反应式为：$Fe(SCN)^{2+}+6F^- \rightleftharpoons FeF_6^{3-}+SCN^-$，由于 HF 为弱酸，因此在发生配合物转化时应先将溶液酸度调至中性。配合物转化反应发生的条件是生成的配合物比原配合物更稳定。

例30 定影液的主要成分为 $Na_2S_2O_3$，它能溶解胶片上未感光的 AgBr 乳胶起到定影的作用。计算 AgBr 在 1mol·L^{-1} 的 $Na_2S_2O_3$ 中的溶解度。

解答 本题是综合溶解平衡和配位平衡的计算题。本题的解题关键是写出反应式，求反应平衡常数。设在 1mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 中生成 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 为

$x\text{mol}\cdot L^{-1}$。反应式可写成：



$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^-$$

平衡浓度/$\text{mol}\cdot L^{-1}$　　$1.00-2x$　　x　　x

该反应的平衡常数 $K=K_{稳}\cdot K_{sp}=2.9\times10^{13}\times5.35\times10^{-13}=16$，即 $16=\dfrac{x^2}{(1.00-2x)^2}$，

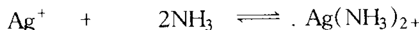
解得 $x=0.44$，因此 AgBr 在 $1\text{mol}\cdot L^{-1}$ 的 $Na_2S_2O_3$ 中的溶解度为 $0.44\ \text{mol}\cdot L^{-1}$。

例31 在两个烧杯中分别注入相同的混合溶液，该混合溶液组成为 50.00cm^3 $0.0100\text{mol}\cdot L^{-1}$ $AgNO_3$ 溶液和 50.00cm^3 $0.100\text{mol}\cdot L^{-1}$ NH_4NO_3 溶液。将两根银电极用铜线相连，分别浸入到上述两烧杯的混合溶液中；两个相同的参比电极（电极电势为定值）通入电位计相连，也分别浸入到上述混合溶液中。现往其中一个烧杯中逐渐加入 50.00cm^3 $0.100\text{mol}\cdot L^{-1}$ 氨水，生成 $Ag(NH_3)_2^+$ 配离子。由电位计测得两参比电极间电势差为 0.254V。求 $Ag(NH_3)_2^+$ 的 $K_{不稳}$。

解答 本题是配位平衡与氧化还原平衡的综合。设加入氨水的烧杯中 Ag^+ 浓度为 c_1，未加入氨水的烧杯中 Ag^+ 浓度为 c_2。两个烧杯中电势差由 Ag^+ 浓度不同而产生，因此由能斯特公式可得：$\dfrac{0.0592}{1}\lg c_2-\dfrac{0.0592}{1}\lg c_1=0.254$，其中

$$c_2=\frac{50.00\times0.0100}{50.00+50.00}=5.00\times10^{-3}\text{mol}\cdot L^{-1},$$

代入式中求得 $c_1=2.52\times10^{-7}\text{mol}\cdot L^{-1}$，考虑 $Ag(NH_3)_2^+$ 的配位平衡



	Ag^+ +	$2NH_3$ $\rightleftharpoons$	$Ag(NH_3)_2^+$
各物质初始的物质的量/mol	50.0×0.0100	50.0×0.100	0
反应时各物质的物质的量变化/mol	-0.500	-1.00	$+0.500$
平衡时各物质的浓度/$\text{mol}\cdot L^{-1}$	2.52×10^{-7}	$\dfrac{5.00-1.00}{150}$	$\dfrac{0.500}{150}$

$$K_{不稳}[Ag(NH_3)_2^+]=\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}=\frac{2.25\times10^{-7}(4.00/150)^2}{0.500/150}=5.38\times10^{-8}$$

例32 双指示剂用来测定 NaOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 中的一种或两种物质组成混合物时各组分的质量分数，具体操作如下：先向待测液中加入酚酞，用标准盐酸滴定，当 NaOH 变为 NaCl 或 Na_2CO_3 变为 $NaHCO_3$ 时，酚酞由红色褪为无色，消耗 V_1ml 盐酸；然后滴加甲基橙，继续用标准盐酸滴定，当 $NaHCO_3$ 转化为 NaCl 时，

溶液由黄色变为橙色，又消耗盐酸 V_2ml。

(1)用上述方法对表中的5种试样进行测试，根据表中给出的 V_1、V_2的数值变化范围，判断原混合物的成分。

试样	①	②	③	④	⑤
V_1 和 V_2 的变化	$V_1 \neq 0, V_2 = 0$	$V_1 = 0, V_2 \neq 0$	$V_1 = V_2 \neq 0$	$V_1 > V_2 > 0$	$V_2 > V_1 > 0$
试样成分					

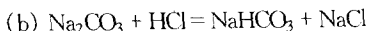
(2)若准确称取1.200g含杂质的试样(杂质不与盐酸反应)，配制成100.0mL水溶液，取出20.00mL溶液，用0.1000mol·L⁻¹的标准盐酸溶液滴定，测得 V_1 = 35.00mL，V_2 = 5.00mL。求试样的成分及其质量分数。



依题意，待测液中溶质的成分可能是：NaOH；Na_2CO_3；$NaHCO_3$；NaOH和Na_2CO_3；$NaHCO_3$和Na_2CO_3。

用酚酞作指示剂滴定时发生的反应为：


(a) $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$，


(b) $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

用甲基橙作指示剂滴定时发生的反应为：(c) $NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$

(1)当待测液只有NaOH时，只发生反应 a，此时 $V_1 \neq 0, V_2 = 0$。当待测液中只有$NaHCO_3$时，只发生反应 c，此时 $V_1 = 0, V_2 \neq 0$。当待测液中含有NaOH和Na_2CO_3时，反应 a、b、c 都可以发生，此时 $V_1, V_2 \neq 0, V_1 > V_2$。当待测液中含有$Na_2CO_3$和$NaHCO_3$时，发生反应 b、c，$V_1, V_2 \neq 0, V_1 < V_2$。

(2)由于消耗的盐酸的体积 $V_1 = 35.00$mL，$V_2 = 5.00$mL，$V_1 > V_2$，

所以待测液中含有NaOH和Na_2CO_3，

$$\text{试样中 } Na_2CO_3\% = \frac{cV_2 \cdot M_{Na_2CO_3}}{m \times \frac{20}{100}} \times 100\% = \frac{0.1000 \times 0.005 \times 106}{1.200 \times 0.2} \times 100\% = 22.08\%$$

$$NaOH\% = \frac{c(V_1 - V_2) \cdot M_{NaOH}}{m_s \times \frac{20}{100}} \times 100\% = \frac{0.1000 \times 0.03 \times 40}{1.200 \times 0.2} \times 100\% = 50\%$$

例33 有一玻璃试样0.1032g，以碱熔融，将其中的SiO_2定量转变为可溶性硅酸盐后，加入过量的KCl与KF，待K_2SiF_6沉淀完全后，加入沸水，K_2SiF_6水解生成

的 HF 以 0.1014mol·L^{-1}NaOH 溶液滴定，终点时消耗 NaOH 28.48mL，求玻璃中 SiO_2的质量分数。

[Mr(SiO_2) = 60.09]

 水解反应为：$K_2SiF_6 + 3H_2O \rightleftharpoons 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$，

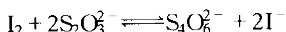
试样处理过程满足以下关系：$1SiO_2 \sim 1K_2SiF_6 \sim 4HF \sim 4NaOH$，

得到 $n(SiO_2) = 1/4\ n(NaOH)$，

$$试样中\ SiO_2\% = \frac{\frac{1}{4} \times 0.1014 \times 28.48 \times 10^{-3} \times 60.09}{0.1032} \times 100\% = 42.04\%$$

例34 将 5.000g 钢样中的 S 以 H_2S 形式分离出来并收集于 $CdCl_2$的氨性溶液中，形成的 CdS 沉淀加入 10.00mL 0.04123mol·L^{-1} I_2溶液氧化 CdS，过量的 I_2以 0.05103mol·L^{-1}的 $Na_2S_2O_3$溶液滴定，至 10.02mL 时到达终点，计算钢样中硫的百分含量。[Ar(S) = 32.06]

 题中所述反应如下：$CdS + I_2 \rightleftharpoons S\downarrow + Cd^{2+} + 2I^-$；



$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

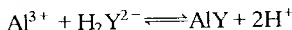
试样处理过程满足以下化学计量关系：$1S \sim CdS \sim I_2 \sim 2S_2O_3^{2-}$，得到

$n(CdS) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})$，$n(S_2O_3^{2-}) = 2n(I_2)$，

$$试样中\ S\% = \frac{\frac{1}{2}(2 \times 10.00 \times 0.04123 - 10.02 \times 0.05103) \times 10^{-3} \times 32.06}{5.000} \times 100\% = 10.04\%$$

例35 取含铝试样 0.2000g，溶解后加入 0.02082mol·L^{-1}EDTA 标准溶液 30.00mL。控制条件使 Al^{3+}与 EDTA 络合完全，然后以 0.02012mol·L^{-1}Zn^{2+}标准溶液返滴定，消耗 Zn^{2+}标准溶液 7.20mL。计算试样中 Al_2O_3的质量分数。[Mr(Al_2O_3) = 102.0]

 EDTA 滴定 Al^{3+}的反应式可表示为：



$Al^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons AlY + 2H^+$

由上式可得到以下计量关系：$n(Al_2O_3) = \frac{1}{2} n(Al) = \frac{1}{2} n(EDTA)$，

$$试样中\ Al_2O_3\% = \frac{\frac{1}{2}(0.02082 \times 30.00 - 0.02012 \times 7.20) \times 10^{-3} \times 102.0}{0.2000} \times$$

100% = 12.23%

例36 测定铅锡合金中Pb、Sn含量时，称取试样0.2000 g，用HCl溶解后，准确加入50.00mL 0.0300mol·L^{-1}EDTA，50mL水，加热煮沸2min，冷却后用六次甲基四胺将溶液调至pH = 5.5，加入少量邻菲罗啉，以二甲酚橙作指示剂，用0.0300mol·L^{-1}Pb^{2+}标准溶液滴定，用去3.00mL。然后加入足量NH_4F，加热至40℃左右，再用上述Pb^{2+}标准溶液滴定，用去35.00mL。计算试样中Pb、Sn的百分含量。

解答 向含Pb^{2+}、Sn^{2+}的溶液中加入EDTA溶液，EDTA与Pb^{2+}、Sn^{2+}形成络和物PbY、SnY，在pH = 5.5的六次甲基四胺溶液中，以二甲酚橙作指示剂滴定过量的EDTA。根据加入的EDTA总量和滴定消耗的EDTA量差值，可求算Pb^{2+}、Sn^{2+}的总量。溶液加入足量NH_4F后，SnY释放出EDTA用Pb^{2+}标准溶液滴定，据此可求算Sn^{2+}量。

$$Sn\% = \frac{0.0300 \times 35.00 \times 118.7}{1000 \times 0.2000} \times 100\% = 62.32\%$$

$$Pb\% = \frac{(50.00 - 3 - 35) \times 0.0300 \times 207.2}{1000 \times 0.2000} \times 100\% = 37.30\%$$

例37 称取铁矿试样0.5000g，溶解后将全部铁还原为亚铁，用0.01500 mol·L^{-1}$K_2Cr_2O_7$标准溶液滴定至化学计量点时消耗33.45mL，求试样中铁的质量分数(分别用Fe，Fe_2O_3和Fe_3O_4表示)[Ar(Fe) = 55.85；Mr(Fe_2O_3) = 159.70；Mr(Fe_3O_4) = 231.5

解答 Fe^{2+}与$K_2Cr_2O_7$的反应式为：



$$6\,Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6\,Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

试样中铁的质量分数用Fe表示：

$$Fe\% = \frac{6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 55.85}{0.5000} \times 100\% = 33.63\%$$

若用Fe_2O_3表示：Fe_2O_3%

$$= \frac{\frac{1}{2} \times 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 159.7}{0.5000} \times 100\% = 48.08\%$$

若用Fe_3O_4表示：Fe_3O_4%

$$= \frac{\frac{1}{3} \times 6 \times 0.01500 \times 33.45 \times 10^{-3} \times 231.5}{0.5000} \times 100\% = 46.46\%$$

例 38. 称取纯 As_2O_3 0.2473g，用 NaOH 溶液溶解后，再用 H_2SO_4 将此溶液酸化，以待标定的 $KMnO_4$ 溶液滴定至终点时，消耗 $KMnO_4$ 溶液 25.00mL，计算 $KMnO_4$ 溶液的浓度。[Mr(As_2O_3 = 197.8)]

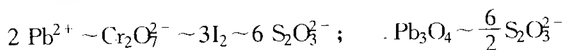
解答 反应为：$2MnO_4^- + 5AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons 5AsO_4^{3-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

$n(KMnO_4) = \frac{2}{5}n(AsO_3^{3-}) = \frac{4}{5}n(As_2O_3)$，

$$c(KMnO_4) = \frac{\frac{0.2473}{197.8} \times \frac{4}{5}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.04000 mol \cdot L^{-1}$$

例39 称取 Pb_3O_4 0.1000g，以 HCl 溶液溶解，加热下用过量 $K_2Cr_2O_7$ 将 Pb^{2+} 沉淀完全，反应为 $2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+$，冷却后过滤洗涤，将 $PbCrO_4$ 沉淀以 HCl 溶液溶解，加入过量 KI，用 $0.1000 mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，终点时用去 12.00mL，求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。[Mr(Pb_3O_4) = 685.6]

解答 试样处理过程满足以下关系：



$2Pb^{2+} \sim Cr_2O_7^{2-} \sim 3I_2 \sim 6S_2O_3^{2-}$；　$Pb_3O_4 \sim \frac{6}{2}S_2O_3^{2-}$

$$Pb_3O_4\% = \frac{\frac{1}{9} \times 0.1000 \times 12.00 \times 10^{-3} \times 685.6}{0.1000} \times 100\% = 91.41\%。$$

例40 用重量法测定铬矿中 Cr_2O_3 的含量时，称取试样 0.5304g，溶解后转化为 CrO_4^{2-}，再沉淀为 $PbCrO_4$，经过滤、洗涤、烘干、灼烧至恒重得 $PbCrO_4$ 沉淀质量为 0.3405g。求试样中 Cr_2O_3 的质量分数。[Mr($PbCrO_4$) = 323.2，Mr(Cr_2O_3) = 151.99]

解答 因为 $2PbCrO_4 \approx 1Cr_2O_3$，

$$故试样中 Cr_2O_3\% = \frac{0.3405 \times \frac{151.99}{2 \times 322.2}}{0.5304} \times 100\% = 15.09\%$$



知识迁移和能力形成

1. 根据酸碱质子理论，写出下列各分子或离子的共轭酸的化学式：



SO_4^{2-}、S^{2-}、$H_2PO_4^-$、HSO_4^-、NH_3

2. 写出下列各分子或离子的共轭碱的化学式：

NH_4^+、H_2S、H_2SO_4、H_2PO_4、HSO_4

3. 根据酸碱质子理论，下列分子或离子哪些是酸？哪些是碱？哪些既是酸又是碱？

HS^-、CO_3^{2-}、$H_2PO_4^-$、NH_3、H_2O、HCl、Ac^-、OH^-、H_3BO_3、NO_2^-

4. 利用以下热力学数据求算磷酸的分步电离平衡常数。

	H_3PO_4(aq)	$H_2PO_4^-$(aq)	HPO_4^{2-}(aq)	PO_4^{3-}(aq)
$\Delta_f G_m^0(298)/kJ\cdot mol^{-1}$	−1147.2	−1135.1	−1094.1	−1018.8

5. 计算 $0.010mol\cdot L^{-1}$的 H_2SO_4溶液中各离子的浓度，已知 H_2SO_4的 $K_{a2}=1.2\times10^{-2}$。

6. $0.2mol\cdot L^{-1}$HCl 和 $0.2mol\cdot L^{-1}$HCN 溶液的酸度是否相等，通过计算说明。

7. 计算(1)$0.0100mol\cdot L^{-1}$，(2) $1.00\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$氨水的$[OH^-]$，$[H^+]$和电离度。

8. 在氨水中分别加入下列各物质，对氨水的电离常数、解离度及溶液的 pH 有何影响？

(1) NH_4Cl　　(2) NaCl　　(3) H_2O　　(4) NaOH

9. 已知 298K 时，某一元弱酸的 $0.010mol\cdot L^{-1}$水溶液的 pH 值为 4.0，求：

(a)该酸的电离常数 K_a；

(b)该酸的电离度 α；

(c)稀释一倍后的 K_a、α 及溶液的 pH；

(d)与 $0.010mol\cdot L^{-1}$NaOH 溶液等体积混合后所得溶液的 pH 值。

10. 有一混合溶液，其中含 HF 的浓度为 $1.0mol\cdot L^{-1}$，HAc 的浓度为 $0.10 mol\cdot L^{-1}$。求溶液中$[H^+]$、$[F^-]$、$[Ac^-]$、[HF]和[HAc]。

11. 常温常压下，向 $0.3mol\cdot L^{-1}$的 HCl 溶液中通 H_2S 气体至饱和，实验测得$[H_2S]$约为 $0.10mol\cdot L^{-1}$。计算溶液中$[S^{2-}]$。

12. 在标准状况下，CO_2饱和水溶液中 CO_2的浓度为 $0.034mol\cdot L^{-1}$。

(1)求溶液中$[H^+]$、$[HCO_3^-]$、$[CO_3^{2-}]$。

(2)假定 CO_2在 $0.010mol\cdot L^{-1}$HCl 溶液中的溶解度近似于纯水中的溶解度，计算此时 H_2CO_3溶液的 CO_3^{2-}浓度降低了多少倍？已知 $K_{a1}=4.2\times10^{-7}$，$K_{a2}=5.6\times10^{-11}$

13. 乳酸 Hlac 的平衡常数 $K_a=1.4\times10^{-4}$，1L 含有 1mol Hlac 和 1mol NaLac 的缓冲溶液，(1)其 pH 为多少？(2)在该缓冲溶液中加酸，使 $c_{H^+}=0.01mol\cdot L^{-1}$，溶液的 pH 为多少？(3)加碱使 $c_{OH^-}=0.01mol\cdot L^{-1}$，溶液的 pH 又为多少？

14. 在 10mL $0.30mol\cdot L^{-1}$$NaHCO_3$溶液中需加入多少毫升 $0.20mol\cdot L^{-1}$$Na_2CO_3$才

能使溶液的 pH = 10.0?

15. 根据 HAc、NH_3水、$H_2C_2O_4$、H_3PO_4四种酸碱电离常数，选取适当的缓冲对来配制 pH = 7.51 的缓冲溶液，选取何种缓冲对为好？它们的浓度比为多少？

16. 取 $0.10mol·L^{-1}$某一元弱酸溶液 50mL 与 20mL $0.10mol·L^{-1}$的 KOH 溶液混合，将混合溶液稀释到 100mL 后，测得 pH = 5.25，求此一元弱酸的 K_a。

17. 将某未知一元弱酸溶于未知量水中，并用一未知浓度的强碱溶液去滴定。已知当用取 3.05mL 强碱时，溶液 pH = 4.00；用去 12.91mL 强碱时，pH = 5.00。求该弱酸的 K_a。

18. 百里酚蓝是二元弱酸($K_{a_1} = 2.24 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6.31 \times 10^{-10}$)指示剂：$H_2In$ 是红色，HIn^- 是黄色，In^{2-} 是蓝色。为什么它有两个 pH 变色范围？各是多少？该指示剂在 pH 为 1、5、11 时各显什么颜色？

19. 求下列 $0.10mol·L^{-1}$溶液的 pH 值和水解度 h。

①NH_4Cl　　②Na_2S　　③NH_4CN　　④NaH_2PO_4

20. 回答下列问题：

(1)配制 $SnCl_2$、$FeCl_3$溶液为什么不能用蒸馏水而要用稀盐酸配制？

(2)为什么 $Al_2(SO_4)_3$和 Na_2CO_3溶液混合立即产生 CO_2气体？

21. 已知 AgI $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16}$，求其在纯水中和 $0.010mol·L^{-1}$KI 溶液中的溶解度($g·L^{-1}$)。

22. $PbCl_2$在 $0.130mol·L^{-1}$ $PbAc_2$溶液中溶解度为 $5.7 \times 10^{-3}mol·L^{-1}$，求该温度下 $PbCl_2$的 K_{sp}。

23. 10mL $0.2mol·L^{-1}$ $MgCl_2$和 10mL $0.2mol·L^{-1}$氨水相混合时，

(1)是否有 $Mg(OH)_2$沉淀生成？

(2)若有沉淀生成至少需要加入多少 NH_4Cl 固体才能使 $Mg(OH)_2$沉淀溶解？

24. 一溶液中含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子。它们的浓度都是 $0.05mol·L^{-1}$，如果要求 $Fe(OH)_3$沉淀完全而 Fe^{2+}离子不生成 $Fe(OH)_2$沉淀，需要控制 pH 为何值？

25. 100mL $0.120mol·L^{-1}$ $AgNO_3$与 100mL pH = 1.5 HCl 混合，计算溶液中各离子浓度。

26. 在 $0.10mol·L^{-1}$ $FeCl_2$中通 H_2S，欲使 Fe^{2+}不生成 FeS 沉淀，溶液 pH 最多应为多少？

27. 某溶液中含有 $0.10mol·L^{-1}$ $FeCl_2$和 $0.10mol·L^{-1}$ $CuCl_2$，通 H_2S 于该溶液中是否会生成 FeS 沉淀？

28. 往 $0.10mol·L^{-1}$ $MnSO_4$溶液中逐滴加入 Na_2S 溶液，试通过计算说明是先生成 MnS 沉淀还是先生成 $Mn(OH)_2$沉淀？

29. 在不断搅拌下，缓缓将 CO_2 通入 Ca^{2+} 浓度为 $0.008mol \cdot L^{-1}$ 的某石灰水中。是通过计算说明：

①溶液刚刚出现浑浊时的 pH 值；

②沉淀恰好完全反应时溶液的 pH 值；

③沉淀刚刚消失时溶液的 pH 值。

已知 $CaCO_3$ 的 $K_{sp}=8.7\times10^{-9}$，H_2CO_3 的 $Ka_1=4.3\times10^{-7}$，$Ka_2=5.6\times10^{-11}$。

30. 用离子电对法配平下列电极反应：

(1) $CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3$ （碱性介质）

(2) $H_3AsO_4 \longrightarrow H_3AsO_3$ （酸性介质）

(3) $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ （碱性介质）

(4) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$ （酸性介质）

31. 用氧化数法配平下列方程式：

(1) $Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + CaCl_2 + H_2O$

(2) $K_2CrO_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + CrO_5 + H_2O$

(3) $PbS + HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO$

32. 现有下列物质：$KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$、$CuCl_2$、$FeCl_3$、I_2、Br_2、Cl_2、F_2 在一定条件下都能作氧化剂，试根据电极电势表，把这些物质按氧化本领的大小排序，并写出在酸性介质中的还原产物。

33. 现有下列物质：$FeCl_2$、$SnCl_2$、H_2、KI、Li、Mg、Al 都能作还原剂，试根据电极电势表，把这些物质按还原本领的大小排序，并写出在酸性介质中的氧化产物。

34. 写出下列各电池的化学反应式，并求算在 298K 时的 E 和 ΔG 值，说明各反应能否从左向右进行。

(1) $(-)Fe(s) \mid Fe^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \parallel Zn^{2+}(0.1mol \cdot L^{-1}) \mid Zn(s)(+)$

(2) $(-)Zn(s) \mid Zn^{2+}(0.0004mol \cdot L^{-1}) \parallel Cd2+(0.2mol \cdot L^{-1}) \mid Cd(s)(+)$

(3) $(-)Pb(s) \mid Pb^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \parallel Ag^{+}(1mol \cdot L^{-1}) \mid Ag(s)(+)$

35. 298K 时求反应 $Sn_{(s)} + Pb^{2+}(1mol \cdot L^{-1}) \rightleftharpoons Pb_{(s)} + Sn^{2+}(1mol \cdot L^{-1})$ 的平衡常数，并写出电池表示式。

36. 已知电对 $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$，$\Phi^\theta = +0.799V$，$Ag_2C_2O_4$ 的溶度积为 3.5×10^{-11}。求算下列电对的标准电极电势：$Ag_2C_2O_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + C_2O_4^{2-}$。

37. 对于 $Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu$ 的反应，在标准状态下和铜离子浓度为 $1\times10^{-6} mol \cdot L^{-1}$，$[Fe^{2+}]$ 仍为 $1mol \cdot L^{-1}$ 时金属铁是否都能置换铜离子？

38. 已知 $\Phi^\theta_{H_3AsSO_4/H_3AsO_3}=0.559V$，$\Phi^\theta_{I_3^-/I^-}=0.536V$。①计算反应：$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$，在 298K 时的平衡常数。②若 $c_{H_3AsO_3}=$

$c_{H_3AsSO_4}$，$c_{I_3^-}$，$c_{I^-}=1\ mol\cdot L^{-1}$，判断在 pH=7.0 和 H^+ 浓度为 $6mol\cdot L^{-1}$ 时上述反应的方向。

39. 实验测定 $0.10mol\cdot L^{-1}HX$ 的氢电极和饱和甘汞电极所组成的电池的电动势为 0.48V，求 HX 的电离常数 K_a。

40. 已知 $Hg_2Cl_2(s)+2e^-\rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$ $\Phi^0=0.28V$，$Hg_2^{2+}+2e^-\rightleftharpoons$ 2Hg(l)

$\Phi^0=0.79V$。求 $Hg_2Cl_2(s)\rightleftharpoons Hg_2^{2+}+2Cl^-$ 的 K_{sp}。

41. 已知碱性溶液中 $\Phi^\theta_{BrO_3^-/Br_2}=0.52V$，$\Phi^\theta_{Br_2/Br^-}=1.08V$，求 $\Phi^\theta_{BrO_3^-/Br_2}$。

42. 设计一个原电池求算水的离子积常数。

43. 欲使 $1.0\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$ 的 AgI 溶于 1.0mL 氨水中，理论上氨水的最低浓度为多少？

$K_{稳Ag(NH_3)_2^+}=1.12\times10^7$，$K_{sp_{AgI}}=9.3\times10^{-17}$

44. 在 $0.10mol\cdot L^{-1}AgNO_3$ 溶液中缓缓通入 NH_3 气，首先有沉淀生成，待沉淀刚溶解时停止通 NH_3 气，平衡时溶液中游离的 NH_3 浓度为 $1.0\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$。求溶液中 Ag^+、$Ag(NH_3)^+$、$Ag(NH_3)_2^+$ 的浓度以及所占的百分数。已知银氨配合物的 $K_1=6.3\times10^3$，$K_1K_2=1.6\times10^7$。

45. 已知 $Au^++e^-\rightleftharpoons Au$ 的 $\Phi^0=1.691V$，求 $Au(CN)_2^-+e^-\rightleftharpoons Au+2CN^-$ 的 Φ^0 值。($K_{稳,Ag(CN)_2^-}=2\times10^{38}$)

46. 为什么水溶液中 Co^{3+} 离子能氧化水，而 $[Co(NH_3)^{3+}]$ 却不能氧化水？($K_{稳,CO(NH_3)_6^{2+}}=1.38\times10^5$，$K_{稳,CO(NH_3)_6^{3+}}=1.58\times10^{35}$，$K_{b,NH_3}=1.8\times10^{-5}$，$\Phi^\theta_{CO^{3+}/CO^{2+}}=1.808V$，$\Phi^\theta_{O_2/H_2O}=1.229V$，$\Phi^\theta_{O_2/OH}=0.401V$)

47. 电极反应 $Au^{3+}+3e^-\rightleftharpoons Au$ 的标准电极电势为 1.50V，若向溶液中加入足够的 Cl^- 以形成 $AuCl_4^-$，而且使溶液中平衡的 Cl^- 浓度为 $1.00mol\cdot L^{-1}$，电极电势降为 1.00V。计算反应 $Au^{3+}+4Cl^-\rightleftharpoons AuCl_4^-$ 的配位平衡常数。

48. 已知：$Zn(OH)_2(s)$ 的 $pK_{sp}=15.52$；Zn^{2+} 与 OH^- 的相应累积稳定常数分别为 $lg\beta_1=5.00$，$lg\beta_2=11.10$，$lg\beta_3=13.60$，$lg\beta_4=14.80$。试计算：(1)Zn^{2+} 浓度为 $1.00\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ 溶液中不产生 $Zn(OH)_2$ 沉淀的 pH 范围。(2) $Zn(OH)_2(s)$ 在纯水中的溶解度(以 $mol\cdot L^{-1}$ 为单位)。

49. 计算下列溶液浓度的近似值

(1)硫酸　密度 1.84g/ml 含 $H_2SO_4\%=98\%$ $Mr(H_2SO_4)=98.07$

(2)盐酸　密度 1.18g/ml 含 $HCl\%=37\%$ $Mr(HCl)=36.5$

(3)氨水　密度 0.90g/ml 含 $NH_3\%=28\%$

50. 计算 $Pb_2(PO_4)_3$、Hg_2SO_4的摩尔质量。

相对原子质量 Pb:207.2;P:30.973762;O:15.9994;Hg:200.59;S:32.066。

51. 实验室有二瓶固体有机酸试剂,已无标签,但知道它们可能是柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、酒石酸($H_2C_4H_4O_6$)或琥珀酸[$(CH_2COOH)_2$]。今以酸碱滴定法测定此未知酸的摩尔质量以鉴别它们。称取第一瓶固体试剂 1.980g,第二瓶固体试剂 1.684g,各以水溶解后转移入 2 个 250ml 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。各吸取 25.00ml 试液于 2 个锥形瓶中,以$0.09802mol \cdot L^{-1}$ NaOH 滴定至终点,以酚酞作指示剂,第一瓶用去 NaOH 溶液 28.68ml,第二瓶用去 NaOH 溶液 28.98ml。求此两种有机酸的摩尔质量,确定它们的名称。

52. 称取 Na_2CO_3、$NaHCO_3$的混合试样 0.3010g,溶于适量水中。以酚酞作指示剂,用 $0.1060mol \cdot L^{-1}$ HCl 标准溶液滴定至终点,消耗 20.10ml;继用甲基橙为指示剂,再用上述 HCl 滴定至终点,消耗 47.70ml。计算试样中 Na_2CO_3、$NaHCO_3$的百分含量。已知:

[$Mr(Na_2CO_3)=106.0$, $Mr(NaHCO_3)=84.0$]

53. 硼酸、硼砂 0.6010g 用 $0.1000mol \cdot L^{-1}$ HCl 滴定,以甲基红作指示剂,用去 HCl 20.00ml,加入中性甘露醇后,以酚酞作指示剂,用 $0.2000mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液滴定,用去 30.00ml,计算试样中硼酸和硼砂的质量分数。

[$Mr(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)=381.4$, $Mr(H_3BO_3)=61.83$]

54. 欲测定有机试样中的含磷量,称取试样 0.1084g 处理成试液,并将其中的磷氧化成 PO_4^{3-},使之生成 $MgNH_4PO_4$沉淀,沉淀经过滤洗涤后,再溶于 HCl 中并用 $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ 缓冲溶液调节溶液 pH=10,以铬黑 T 作指示剂,用$0.01004 mol \cdot L^{-1}$ EDTA 21.04ml滴至终点,计算试样中磷的质量分数。$A_r(P)=30.97$

55. 某退热镇痛剂为咖啡因、盐酸喹啉和安替比林的混合物,为测定其中咖啡因的含量,称取试样 0.5000g,移入 50ml 容量瓶中加入 30ml 水、10ml $0.35mol \cdot L^{-1}$ 四碘合汞酸钾溶液和 1ml 浓盐酸,此时喹啉和安替比林与四碘合汞酸根生成沉淀,以水稀释至刻度,摇匀。将试液干过滤,移取 20.00ml 滤液于干燥的锥形瓶中,准确加入 5.00ml $0.3000mol \cdot L^{-1}$ $KBiI_4$溶液,此时质子化咖啡因与 BiI_4^- 反应:$(C_8H_{10}N_4O_2)H^+ + BiI_4^- = C_8H_{10}N_4O_2HBiI_4 \downarrow$ 干过滤,取 10.00ml 滤液,在 pH=3~4 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,以 $0.05000mol \cdot L^{-1}$ EDTA 滴至 BiI_4^-的黄色消失为终点,用去 6.00ml EDTA 溶液,计算试样中咖啡因($C_8H_{10}N_4O_2$)的质量分数[M_r(咖啡因)=194.16]

56. 称取白云石矿样 0.5000g,溶于酸后,转移至 250ml 容量瓶中,冲稀至刻度,吸取 5.00ml 试液,加入三乙醇胺掩散剂后,调节溶液 pH=10,以铬黑 T 作指示

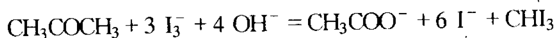
剂，以 0.02010 $mol \cdot L^{-1}$ EDTA 标准溶液滴至终点，用去 24.10ml，另取 25.00ml试液，加掩蔽剂调 pH>12 以 K－B 指示剂，用同浓度的 EDTA 滴至终点，用去 16.50ml。求试样中 $CaCO_3$% 及 $MgCO_3$%。[M($CaCO_3$)=100.0，M($MgCO_3$)=84.32]

57. 测定锆英石中 ZrO_2、Fe_2O_3含量时，称取 1.000g 试样，以适当的熔样方法制成 200.0mL 试样溶液。移取 50.00mL 试液，调节 pH=0.8，加入盐酸羟胺还原 Fe^{3+}，以二甲酚橙为指示剂，用 1.000×10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ EDTA 滴定，用去 10.00mL。加入浓硝酸，加热，使 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}，将溶液调至 pH=1.5，以磺基水杨酸作指示剂，用上述 EDTA 溶液滴定，用去 20.00mL。计算试样中 ZrO_2和 Fe_2O_3的含量。

58. 今有 $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶液。称取该试液 25.00ml，用 0.1000$mol \cdot L^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定至终点（酚酞作指示剂）用去 20.00mL。若取相同体积的该试液，在酸性介质中以 KMn_4 滴定至终点，用去 28.36ml。计算 $KMnO_4$的浓度（$mol \cdot L^{-1}$）

59. 取家用漂白消毒剂 0.5000 g 溶于水形成 500ml 溶液，吸取 50.00mL 试液，加入 KI + H_2SO_4后，立即用 0.2039$mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 滴定至淀粉变色，用去 29.92mL，计算漂白液中有效氯的百分含量。

60. 今称取丙酮试样 1.000g 于 250ml 容量瓶中稀至刻度。称取 25.00ml 试液，加入适量 NaOH 溶液，再加入 0.05000$mol \cdot L^{-1}$ I_3^- 溶液 50.00ml，静置片刻，反应完全后，加 H_2SO_4溶液至弱酸性，以 0.1000$mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$滴定过量的 I_3^-，用去 10.00ml，计算试样中丙酮的质量分数[Mr(CH_3COCH_3)=58.08]



$$CH_3COCH_3 + 3\ I_3^- + 4\ OH^- = CH_3COO^- + 6\ I^- + CHI_3$$

61. 某只含 Al^{3+} 的水溶液在 pH=9 条件下加入稍微过量的 γ－羟基喹啉（HOC_9H_6N）使 Al^{3+} 定量沉淀为 $Al(OC_9H_6N_3)$ 沉淀，过滤，洗涤，再将沉淀溶解于 2$mol \cdot L^{-1}$HCl中，加入15.00ml 0.2400 $mol \cdot L^{-1}$ $KBrO_3$－KBr 标准溶液，待溴化完全后，加入过量 KI 与过量 Br_2反应生成 I_3^-。最后用 0.1000 $mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 滴定至淀粉指示剂终点，用去 5.45ml，计算原样品中含 Al 的质量（mg）。Ar(Al)=26.98

62. 化学耗氧量（COD）的测定是利用氧化剂将水中还原性物质氧化分解，然后根据氧化剂的消耗量折算成每升水样消耗 O_2的毫克数。今移取 100.00 ml 废水样，以 H_2SO_4酸化后，加入 25.00 ml 0.01667 $mol \cdot L^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$溶液，煮沸一定时间，待水样中还原性物质较完全氧化后，滴加 2 滴邻二氮菲－亚铁溶液，用 0.1000 $mol \cdot L^{-1}$ $FeSO_4$标准溶液滴定剩余的 $K_2Cr_2O_7$，用去 20.00ml。(1)写出

酸性介质中 Fe^{2+} 与 $Cr_2O_7^{2-}$ 滴定反应方程式。(2)COD 测定过程中滴加少量邻二氮菲－亚铁溶液的作用。(3)计算此废水样的 COD_{Cr}(O_2, mg·L^{-1})。$Mr(O_2)=32.00$。

63. 测定 $SrCrO_4$ 的溶度积，将新制得纯净 $SrCrO_4$ 沉淀与蒸馏水共振荡，达平衡后，用干滤纸过滤，称取滤液 25.00ml，酸化，加入过量 KI 析出 I_3^-，用 0.05000 mol·L^{-1} 的 $Na_2S_2O_3$ 7.04ml 滴至终点，计算 $SrCrO_4$ 的 K_{SP}。

64. 称取含 NaCl 和 NaBr 的试样 0.5000g，溶解后用 0.1000 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液滴定，终点时耗去 22.00 mL。另取 0.5000g 试样，溶解后用 $AgNO_3$ 处理得到沉淀质量为 0.4020g。计算试样中 NaCl 和 NaBr 的质量分数。[Mr(NaCl) = 58.44, Mr(NaBr) = 102.9, Mr(AgCl) = 143.3, Mr(AgBr) = 187.8]

65. 称取 $FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$ 1.1610g，溶于水后，使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，用 8－羟基喹啉沉淀为 $Fe(OX)_3$，经过滤、洗涤、灼烧为 0.2120g Fe_2O_3，计算试样中 S%。[$Mr(Fe_2O_3)=159.69$, Mr(S) = 32.06]

第二部分 元素化合物知识

第一章 非金属部分

竞赛要求

最简非金属氢化物计量学；CH_4，NH_3，H_2S，H_2O，HX 的酸碱性；NO 与 O_2反应生成 NO_2；NO_2与 N_2O_4的平衡；NO_2与水反应的产物；HNO_2及其盐作还原剂；HNO_3及其盐作氧化剂；B(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Si(Ⅳ)、P(Ⅴ)、S(Ⅳ)、S(Ⅵ)、O(Ⅱ)、F(Ⅰ)、Cl(Ⅰ)、Cl(Ⅲ)、Cl(Ⅴ)、Cl(Ⅶ)是第 2、3 周期元素与卤素和含氧阴离子的化合物的正常氧化态；非金属氧化物与水的反应及生成的酸的计量学；从 F_2到 Cl_2的卤素氧化性和反应性的递减。

知识精讲和能力培养

一、非金属元素在周期表中的位置和结构特征

在目前发现的所有元素中，非金属占 22 种，位于周期表的右上方。在长式周期表中，从第ⅢA 的硼向右下方延伸画线至第ⅦA 的砹，这条斜线上方的 22 种元素为非金属，下方的全部是金属元素。

实际上，金属元素和非金属元素没有明显的界限，在斜线附近的元素往往既具有较明显的金属性，也具有较明显的非金属性，即具有两性。如硅、锗，称为准金属，常用作半导体材料。

非金属元素的原子价电子层结构为 ns^2np^{1-6}，价电子数为 3—7 个，在化学反应中倾向于得到电子而显负价，表现氧化性。也可以通过共用电子对形成共价键而显正价(除 H 之外，非金属元素的原子不形成简单阳离子)。稀有气体的最外层电子层结构为 ns^2np^6(He 为 $1s^2$)，最外层为 8 电子的稳定结构，不参与一般的化学反应。

二、非金属元素的单质的结构和性质

1 简单分子单质

包括稀有气体、H_2、X_2(卤素单质)、O_2和 N_2。它们仅有一个或两个原子构成，在通常状况下多数是气体，只有溴是液体，I_2为固体。其固态时为分子晶体，硬度小，熔、沸点低。

2 多原子分子单质

常见的有 S_8、Se_8、P_4、As_4等。由于它们的原子跟同族的 O、N 等相比，半径

大，电负性小，故不能形成复键，因此只能通过多个原子形成多个单键，如 S_8 的环状结构，P_4 的正四面体结构，所以它们的单质往往由多原子分子组成。由于这些分子的分子量较大，在通常情况下，它们是固体，但硬度较小，熔、沸点也不高。

3 巨型分子单质

如 C、Si、B 等。它们的原子半径较小，价电子较多，原子间彼此以共价键相连构成空间网状结构，即形成原子晶体。由于原子晶体内没有小分子，故把一整块晶体视为一个巨型分子。它们的硬度很大，熔、沸点也很高。

4 由于非金属元素的单质大多数为双原子或多原子分子，分子内存在共价键，导致非金属元素的电负性与其单质的活泼性也不完全对应，如 O 的电负性强于 Cl，但很多时候 O_2 的氧化性不如 Cl_2；N 的电负性强于 P，但在通常状况下 N_2 的活泼性不如 P_4 或红磷。

常见的非金属元素的单质中，F、Cl、Br、O、P、S、I 的单质比较活泼，N、B、C、Si 在常温下不活泼。

F 是最活泼的非金属，除 N、O 和某些稀有气体外，氟能与所有金属和非金属直接化合，而且反应通常十分激烈，有时伴随着燃烧和爆炸。氯也能与所有金属和大多数非金属元素（除 N、O、C 和稀有气体外）直接化合，但反应不如氟剧烈，溴和碘的活泼性比氯弱，其中 I_2 与 Fe 反应，只能生成 Fe(Ⅱ)。

卤素单质能与水发生两种类型的反应：



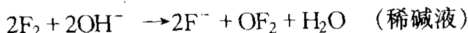
$$2X_2 + 2H_2O = 4HX + O_2\uparrow \quad ①$$



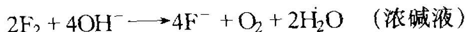
$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HXO \quad ②$$

氟只能发生第一类反应，碘只能发生第二类反应，氯和溴以第二类反应为主，只有在光照下才缓慢的置换出 O_2。

卤素单质还能与碱液发生反应：



$$2F_2 + 2OH^- \longrightarrow 2F^- + OF_2 + H_2O \quad \text{(稀碱液)}$$



$$2F_2 + 4OH^- \longrightarrow 4F^- + O_2 + 2H_2O \quad \text{(浓碱液)}$$



$$X_2 + 2OH^- \longrightarrow X^- + XO^- + H_2O \quad ③$$



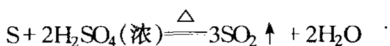
$$3X_2 + 6OH^- \longrightarrow 5X^- + XO_3^- + 3H_2O \quad ④$$

氯气在常温时以③为主，高于 70℃ 时以④为主。溴在 20℃ 时③④反应都很快，只有在很低温度时才能得到次溴酸盐。碘在很低温度时仍以④反应为主，即只能得到碘酸盐。

在加热情况下，除卤素、少数贵金属（如 Pt、Au 等）以及稀有气体外，氧气几乎能与所有元素直接化合生成相应的氧化物。臭氧（O_3）比氧气具有更强的氧化性。

硫的化学性质也较活泼，能与许多金属直接化合生成硫化物，也能与氢、氧、卤素（碘除外）、碳、磷等直接作用生成相应的共价化合物。

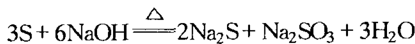
硫能与氧化性强酸发生反应，也能溶于热的碱液，发生歧化反应：



$S + 2H_2SO_4(浓) \xlongequal{\triangle} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$



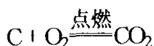
$S + 6HNO_3(浓) \xlongequal{\triangle} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$



$3S + 6NaOH \xlongequal{\triangle} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$

氮气在常温时极不活泼，不与任何元素化合，升温时则与 Li、Ca、Mg 等活泼金属化合生成离子化合物，但因氮离子的半径太小而不能与 Na、K 等化合得到稳定的产物。在高温高压并有催化剂存在时与 H_2化合生成氨。在很高温度或放电时，才与氧化合成 NO。P 可与 O_2、H_2、Cl_2、S 等直接化合。

碳的单质有晶体和无定形两种，在反应中主要表现还原性，可被 Cl_2、O_2、S、浓 H_2SO_4、浓 HNO_3、H_2O 等氧化。



$C + O_2 \xlongequal{点燃} CO_2$



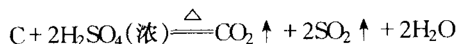
$C + 2Cl_2 \xlongequal{高温} CCl_4$



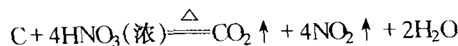
$C + 2S \xlongequal{高温} CS_2$



$C + H_2O \xlongequal{高温} CO + H_2$

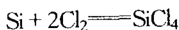


$C + 2H_2SO_4(浓) \xlongequal{\triangle} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$

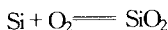


$C + 4HNO_3(浓) \xlongequal{\triangle} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$

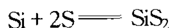
硅的单质也有晶体和无定形两种，硅比碳的还原性强，但不与浓 H_2SO_4和浓 HNO_3反应，可与 Cl_2、O_2、S、强碱溶液或熔融的碱、HF、H_2O 等反应。



$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$



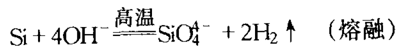
$Si + O_2 = SiO_2$



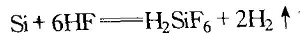
$Si + 2S = SiS_2$



$Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H_2\uparrow$ （水溶液）



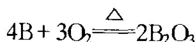
$Si + 4OH^- \xlongequal{高温} SiO_4^{4-} + 2H_2\uparrow$ （熔融）



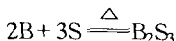
$Si + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2\uparrow$

硼的电负性较大，具有一般常见的非金属元素的反应性能。晶体硼相当稳定，不与氧、硝酸、热浓硫酸等作用。无定形硼比较活泼，加热时可与 O_2、N_2、C、S、X_2、硝酸、热浓硫酸等作用，还能与金属形成硼化物，与热的浓烧碱溶液作用生成

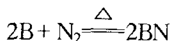
偏硼酸盐和氢气。



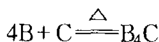
$$4B + 3O_2 \xlongequal{\triangle} 2B_2O_3$$



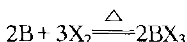
$$2B + 3S \xlongequal{\triangle} B_2S_3$$



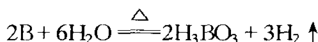
$$2B + N_2 \xlongequal{\triangle} 2BN$$



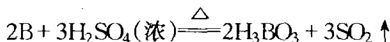
$$4B + C \xlongequal{\triangle} B_4C$$



$$2B + 3X_2 \xlongequal{\triangle} 2BX_3$$



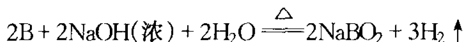
$$2B + 6H_2O \xlongequal{\triangle} 2H_3BO_3 + 3H_2\uparrow$$



$$2B + 3H_2SO_4(浓) \xlongequal{\triangle} 2H_3BO_3 + 3SO_2\uparrow$$



$$B + 3HNO_3(浓) \xlongequal{\triangle} H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$$

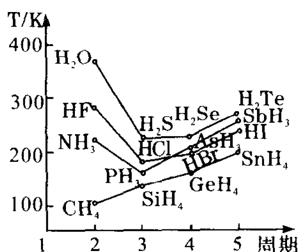


$$2B + 2NaOH(浓) + 2H_2O \xlongequal{\triangle} 2NaBO_2 + 3H_2\uparrow$$

三、氢化物

1 熔沸点

非金属的氢化物在通常状况下为气体或挥发性液体。它们的熔、沸点符合一般性规律，即结构相似时，熔沸点随分子量的增大而升高。所以在同一族中，沸点自上而下逐渐升高。但由于 N、O、F 的电负性大、半径小，氢化物分子间存在氢键，使得它们的沸点显著升高，高于同族的其它氢化物。非金属氢化物的沸点变化情况如右图：



2 热稳定性和还原性

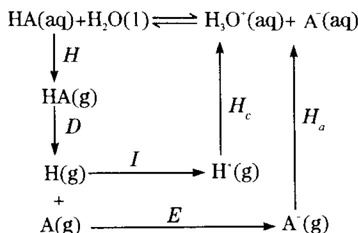
非金属氢化物的热稳定性和还原性取决于非金属元素的电负性大小。非金属的电负性越大，氢化物越稳定，还原性越差；反之氢化物越不稳定，还原性越强。在同一周期中，自左向右，稳定性依次增强，还原性依次减弱，在同一主族，自上而下，稳定性依次减弱，还原性依次增强。

由于 HBr、HI、PH_3 等热稳定性差，而且其单质与氢化合反应慢、产率低，所以不用直接合成法制取它们，一般用复分解方法制取。又因为它们的还原性强，也不用氧化性的酸来制备，如用浓磷酸与 NaBr 反应制取 HBr。

3 水溶液的酸碱性及其温度

非金属氢化物的水溶液，绝大部分为酸，只有极少数为碱，另有极少数难溶于

水。其中 HCl、HBr、HI 的水溶液为强酸，NH_3、PH_3的水溶液呈弱碱性，CH_4等难溶于水。酸的强度可由下列热力学循环来计算：



式中各物理量的意义为：

H：水合能的负值　　D：键能

I：电离势　　E：电子亲和势

H_c：H^+ 水合能　　H_a：阴离子水合能

根据盖斯定律：

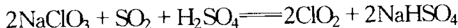
$\Delta H = H + D + I + E + H_c + H_a$

若 ΔH 为负，则 HA 显酸性；ΔH 越小，酸性越强。通过计算可知，同一族中，从上到下，氢化物水溶液的酸性逐渐增强；同一周期中，从左至右，酸性逐渐增强。

四、氧化物

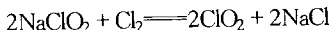
已知氯的氧化物有 4 种，即 Cl_2O、ClO_2、ClO_3（或 Cl_2O_6）、Cl_2O_7。这些都是强氧化剂，其中 ClO_2和 Cl_2O_6的氧化性最强。这些氧化物与还原剂接触，受热以及撞击时，立即发生爆炸，分解为氯和氧。

ClO_2是奇数电子分子，化学活性强，可用于水的净化和纸张、纺织品的漂白。工业上大量制取的方法是用稀硫酸和二氧化硫处理氯酸钠：



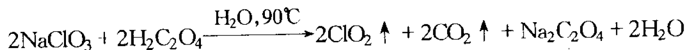
$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + 2NaHSO_4$

比较安全的制备方法是，将经过空气稀释的氯气通入填有固体亚氯酸盐的柱内：



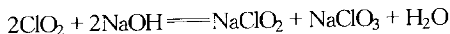
$2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$

也可用草酸还原氯酸钠：

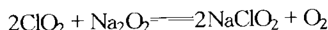


$2NaClO_3 + 2H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2O,90℃} 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

ClO_2与碱液反应，歧化为亚氯酸盐和氯酸盐，氧化过氧化物放出氧气：



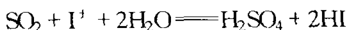
$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$



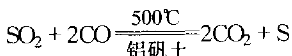
$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$

硫的氧化物有 SO_2 和 SO_3，都是酸性氧化物。气态 SO_2 的分子构型为 V 形，硫原子以 2 个 sp^2 杂化轨道分别与 2 个氧原子形成 σ 键，而另 1 个 sp^2 杂化轨道则保留 1 对孤对电子，分子中还存在三中心四电子大 π 键 Π_3^4。气态 SO_3 的分子构型为平面三角型，硫原子以 sp^2 杂化轨道与 3 个氧原子形成 3 个 σ 键，此外还存在 Π_4^6 大 π 键。

SO_2 是无色，具有强烈刺激性气味的气体，易液化，分子极性较强，易溶于水，生成很不稳定的 H_2SO_3。SO_2 还原性较强，也有氧化性。

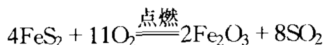


$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \xlongequal{} H_2SO_4 + 2HI$$

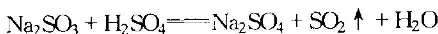


$$SO_2 + 2CO \xlongequal[\text{铝矾土}]{500℃} 2CO_2 + S$$

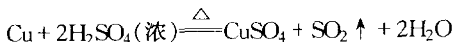
工业上利用焙烧硫化物矿制取 SO_2，实验室中用亚硫酸盐与酸反应制取少量 SO_2，也可用铜和浓硫酸共同加热制取 SO_2：



$$4FeS_2 + 11O_2 \xlongequal{\text{点燃}} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \xlongequal{} Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$



$$Cu + 2H_2SO_4(\text{浓}) \xlongequal{\triangle} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

纯 SO_3 是一种无色，易挥发的固体，熔点为 16.8℃，沸点 44.8℃。SO_3 具有很强的氧化性，磷接触它会燃烧。高温时 SO_3 的氧化性更为显著，能氧化 KI、HBr 和 Fe 等金属。SO_3 极易与水化合生成 H_2SO_4，同时放出大量的热，因此在潮湿的空气中挥发呈雾状。

氮的氧化物常见的有 5 种：N_2O、NO、N_2O_3、NO_2、N_2O_5，因为 N—O 键较弱，它们的热稳定性都比较差，受热易分解或易被氧化。

NO 常温时易被氧气氧化，实验室中用 Cu 和稀硝酸反应制取 NO。

NO_2 的分子构型为 V 型，N 原子以 sp^2 杂化轨道与 O 原子成键，分子中还存在三中心三电子大 π 键 Π_3^3。

NO_2 是红棕色的气体，具有特殊的臭味并有毒，低温时可以转变为无色的 N_2O_4：



$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta_r H_m^\theta = -57.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

温度升高 140℃ 时，N_2O_4 几乎全部变成 NO_2，呈深棕色。温度超过 150℃ 以上，NO_2 开始分解为 NO 和 O_2。

NO_2 与水反应生成 HNO_3 和 NO，与 NaOH 溶液反应生成硝酸盐和亚硝酸盐的混合物：



$$2NO_2 + 2NaOH \xlongequal{} NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

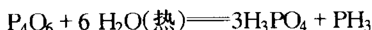
NO_2是强氧化剂,氧化能力比硝酸强。

4 磷的氧化物常见的有 $P_2O_5(P_4O_{10})$和 $P_2O_3(P_4O_6)$两种。

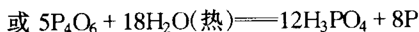
P_4O_6是白色易挥发的蜡状固体,在空气中加热可转化成 P_4O_{10},P_4O_6与冷水缓慢反应生成 H_3PO_3,与热水反应歧化为 H_3PO_4和膦(或磷):



$$P_4O_6 + 6H_2O(冷) \xlongequal{} 4H_3PO_3$$



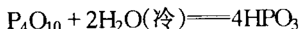
$$P_4O_6 + 6\ H_2O(热) \xlongequal{} 3H_3PO_4 + PH_3$$



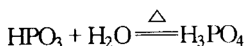
或 $5P_4O_6 + 18H_2O(热) \xlongequal{} 12H_3PO_4 + 8P$



P_4O_{10}是白色雪花状晶体,与水反应先生成偏磷酸,最后形成正磷酸,加热时可以加快反应:



$$P_4O_{10} + 2H_2O(冷) \xlongequal{} 4HPO_3$$

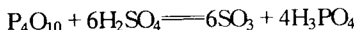


$$HPO_3 + H_2O \xlongequal{\triangle} H_3PO_4$$

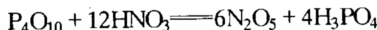


或 $P_4O_{10} + 6H_2O(热) \xlongequal{} 4H_3PO_4$

P_4O_{10}吸水性很强,常作气体和液体的干燥剂,甚至可以使 H_2SO_4、HNO_3等脱水成为相应的氧化物:



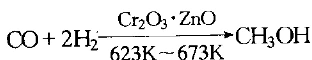
$$P_4O_{10} + 6H_2SO_4 \xlongequal{} 6SO_3 + 4H_3PO_4$$



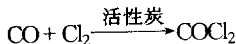
$$P_4O_{10} + 12HNO_3 \xlongequal{} 6N_2O_5 + 4H_3PO_4$$

5 碳的氧化物主要有 CO 和 CO_2两种。

CO 还原性较强,可还原很多金属氧化物的金属;CO 还可以与其他非金属反应,应用于有机合成:



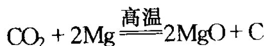
$$CO + 2H_2 \xrightarrow[623K\sim673K]{Cr_2O_3 \cdot ZnO} CH_3OH$$



$$CO + Cl_2 \xrightarrow{活性炭} COCl_2$$

CO 作为配位体与过渡金属原子(或离子)形成羰基配合物,例如 $Fe(CO)_5$、$Ni(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$等,CO 表现出强烈的加合性,配位原子为 C 原子。

CO_2是无毒无臭的气体,很容易被液化,固态时被称为“干冰”,可用于人工降雨。CO_2是直线型分子,性质稳定,但也可以发生还原反应,表现弱氧化性:



$$CO_2 + 2Mg \xlongequal{高温} 2MgO + C$$

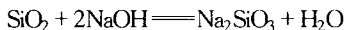


$$CO_2 + C \xlongequal{高温} 2CO$$

6 二氧化硅(SiO_2)又称硅石,有晶体和无定形两种形态。石英是天然的 SiO_2

晶体，是原子晶体，SiO_2不代表一个简单分子。

SiO_2是酸性氧化物，能与热的浓碱溶液反应生成硅酸盐，反应较快，与熔融的碱反应更快。也可以与某些碱性氧化物或某些含氧酸盐发生反应生成相应的硅酸盐。



$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$



$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

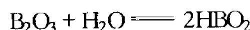
硼的氧化物主要有 B_2O_3。B_2O_3中 B—O 键的键能很大，所以 B_2O_3具有很高的稳定性。B_2O_3是原子晶体，晶体中不存在单个 B_2O_3分子。

B_2O_3可被碱金属以及镁和铝还原为单质硼：

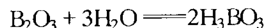


$$B_2O_3 + 3Mg \xlongequal{高温} 2B + MgO$$

B_2O_3与水反应生成偏硼酸和硼酸：



$$B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$$



$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

五、含氧酸

含氧酸及其酸根离子的组成和结构

非金属元素氧化物的水化物是含有一个或多个—OH 基团的化合物，可表示为 $R(OH)_n$、$R(OH)_aO_b$。后者可认为是前者的脱水产物。含氧酸的分子式主要取决于中心原子 R^{n+}（n 为 R 的最高氧化态）的半径和未成对价电子数，R^{n+}的半径越大，未成对价电子数越多时，结合的—OH 个数越多，如果半径不够大，就容纳不了 n 个—OH，又必须满足氧化态，就只有通过脱水来满足。常见非金属元素最高价含氧酸的分子式如下表所示。

元素	B	C	N	Si	P	S	Cl
分子式	$B(OH)_3$	H_2CO_3	HNO_3	$Si(OH)_4$ H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$

含氧酸根的结构随中心原子的不同而不同。其空间构型一般符合价层电子对互斥理论。第二周期含氧酸根的中心原子的价层电子对数为 3 对，为平面三角形结构，除 3 个 σ 键外，还存在一个 Π_4^6 键。第三周期元素的酸根可表示为 RO_4^{m-}，价层电子对数为 4，所以其空间构型为四面体，中心原子以 sp^3杂化，构成 4 个 σ 键。但实验表明，P、S、Cl 的 4 个 σ 键的键长比一般单键键长短，键能高。这是由于氧原子上的孤电子对与中心原子 R 的 d 轨道形成了 d—pΠ 反馈键。但一般仅用单键表示。

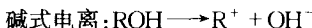


2 元素最高价氧化物水化物的电离

氧化物的水化物至少含有一个—OH 基团。若以 ROH 表示氧化物的水化物，则其在水中可能有两种电离方式：



酸式电离：$ROH \longrightarrow H^+ + RO^-$



碱式电离：$ROH \longrightarrow R^+ + OH^-$

ROH 按碱式电离，还是按酸式电离，与阳离子的极化作用有关。阳离子极化能力的大小常用离子势(ψ)来表示：

$$\psi = \frac{Z}{r}$$

式中 Z 为阳离子电荷数，r 为阳离子半径(单位：pm)。若阳离子 R^{n+} 的 ψ 值大，则吸引电子的能力就强，氧原子的电子云将会偏向 R^{n+}，从而使 O—H 键的极性增强而离解，O—H 键易断裂，所以 ψ 值大，ROH 以酸式电离为主；反之，ψ 值小，R—O 键易断开，则 ROH 以碱式电离为主。用 ψ 值判断 ROH 酸碱性的经验公式为：

①当 $\sqrt{\psi} > 0.32$ 时，ROH 显酸性。

②当 $0.22 < \sqrt{\psi} < 0.32$ 时，ROH 显两性。

③当 $\sqrt{\psi} < 0.22$ 时，ROH 显碱性。

如：$\sqrt{\psi(Na^+)} = 0.1$，NaOH 显强碱性；$\sqrt{\psi(S^{6+})} = 0.45$，$H_2SO_4$ 显强酸性；$\sqrt{\psi(Al^{3+})} = 0.25$，$Al(OH)_3$ 显两性。

非金属元素的 ψ 值一般较大，所以它们的氧化物的水化物为含氧酸，而活泼金属元素的 ψ 值一般较小，所以氢氧化物为碱。

3 含氧酸的强度

在水溶液中，含氧酸的强度可通过实验来测定出 K_a 值。也可以根据经验从结构上来判断酸性的强弱。从 $R(OH)_mO_n$ 中电离出 H^+ 的难易程度，取决于中心原子 R 吸引羟基氧原子电子的能力。如果 R 的电负性大，或 R 周围的非羟基氧数目多(既 n 值大)，都使 R 吸引羟基氧原子电子的能力增强，从而使 O—H 键的极性增强，有利于—OH 电离出 H^+，该酸酸性就强。

根据鲍林等人的归纳认为：非羟基氧数目越多(既 n 值大)，酸性越强。当 $n=3$ 时，为极强酸，当 $n=2$ 时，为强酸，当 $n=1$ 时，为弱酸，当 $n=0$ 时，为极弱酸。现将常见含氧酸的 n 值与 pK_{a1} 列表如下：

n = 3,极强酸		n = 2,强酸		n = 1,弱酸		n = 0,极弱酸	
酸	pK_{a_1}	酸	pK_{a_1}	酸	pK_{a_1}	酸	pK_{a_1}
$HClO_4$	-7	HNO_3	-1.3	H_2CO_3	3.7	H_3BO_3	9.0
$HMnO_4$	-2.3	H_2SO_4	-2.0	HNO_2	3.3	HClO	7.4
$HReO_4$	-1.3	$HClO_3$	-2.7	H_3PO_4	2.1	H_3AsO_3	9.2
		HIO_3	-0.8	H_2SO_3	1.9	HBrO	8.7
		H_2CrO_4	-1.0	$HClO_2$	2.0	HIO	10.0
				H_3AsO_4	2.3	H_4SiO_4	10.0
				H_5IO_6	1.6	H_3SbO_3	10.0

含氧酸的氧化性、还原性

非金属的含氧酸一般都具有氧化性和还原性。一般规律如下：

①同一周期中，各元素最高价含氧酸的氧化性，从左到右依次增强。因为，处于高价态的中心原子转变为低价态的过程中，需获得电子，而电负性大、原子半径小、氧化态高的中心原子获得电子的能力强。处于同一周期的元素，从左到右，其电负性增大，原子半径减小，所以它们的最高价态含氧酸的氧化性递增。

②同一主族中，元素的最高价含氧酸的氧化性，多数随原子序数增加成锯齿形升高。第三、五周期元素含氧酸氧化性比相邻周期元素含氧酸氧化性都弱。一般认为，是由于第四周期元素的次外层电子构型为18电子构型和$4s^2$电子对的稳定性，从而使得第四周期元素的高价含氧酸具有较强的氧化性。同样，由于第六周期元素的$6s^2$较稳定，使它们有保留低价、而不易形成高价的倾向，所以，第六周期元素最高价含氧酸及其盐，都具有较强的氧化性。

③同种元素不同价态含氧酸，低氧化态的含氧酸的氧化性较强。例如：

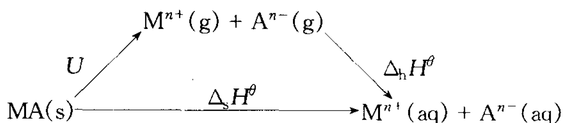
氧化性：$HClO > HClO_2 > HClO_3 > HClO_4$

其原因是：高价含氧酸中含氧原子数目较低价含氧酸多，中心原子与氧原子之间形成的R—O键数目多，在还原过程中，需要断裂这些R—O键，所以，高氧化态含氧酸根较低氧化态含氧酸根稳定、氧化性弱。

六、非金属含氧酸盐的性质

溶解性

含氧酸盐属于离子化合物，其溶解过程可以认为是，首先克服离子间的引力，从晶体中解离下来成为气态离子，即破坏晶格；然后进入水中，并形成水合离子，可表示为：



$\Delta_s G^\theta = \Delta_s H^\theta - T\Delta_s S^\theta = U + \Delta_h H^\theta + T\Delta_s S^\theta$

离子化合物能否溶解于水，决定于 $\Delta_s G^\theta$ 的符号。一般来说，对于阴阳离子半径相差较大的晶体，$\Delta_s H^\theta$ 较小，既水合过程放热较多，$\Delta_s G^\theta$ 为负，溶解度较大。如下列物质溶解度关系为：


$BaSO_4 < MgSO_4$


$RbClO_4 < KClO_4 < NaClO_4$

对于阴阳离子半径相近的晶体，$\Delta_s G^\theta$ 的符号主要由 U 值的大小决定，离子半径大，电荷小的离子组成的盐的 U 值较小，且其 $\Delta_s S^\theta$ 一般为正值，所以 $\Delta_s G^\theta < 0$，而易溶于水。如碱金属的硝酸盐和氯酸盐等。如果由离子半径小，电荷高的离子组成的盐，其 U 值较大，且 $\Delta_s S^\theta$ 一般为负值，则 $\Delta_s G^\theta > 0$，这类盐一般难溶于水，如碱土金属、过渡金属的碳酸盐、磷酸盐都难溶于水。

含氧酸盐溶解性的一般规律为：

①钠盐、钾盐、硝酸盐、氯酸盐易溶于水。

②硫酸盐大部分溶于水，但 $SrSO_4$、$BaSO_4$ 和 $PbSO_4$ 难溶于水，$CaSO_4$、Ag_2SO_4 和 Hg_2SO_4 微溶于水。

③碳酸正盐大多数都不溶于水，其中又以 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Pb^{2+} 的碳酸盐最难溶，碳酸酸式盐一般都易溶于水。

④磷酸正盐和磷酸一氢盐大都不溶于水，磷酸二氢盐大都易溶于水。

2 热稳定性

含氧酸盐的热稳定性既与含氧酸的稳定性有关，也与金属元素的活泼性有关。

一般的说，若含氧酸的热稳定性差，则它的相应的盐的热稳定性也较差，但是含氧酸盐比相应的含氧酸要稳定一些。比较稳定的含氧酸如硫酸、磷酸的盐受热时不易分解，如：磷酸钙和硫酸钙都是极稳定的盐类，在 900℃—1200℃ 的高温下煅烧硫酸钙，仅有部分分解成碱式盐 $x CaSO_4 \cdot y CaO$。而碳酸钙加热到 420℃ 时就开始分解。硝酸钙灼烧即分解。

同一种含氧酸形成的盐的热稳定性与其阳离子的金属活泼性有关。一般来说，金属愈活泼，相应的含氧酸盐也愈稳定；反之，含氧酸盐也愈不稳定。

含氧酸盐受热分解的产物大都时非金属氧化物和金属氧化物。但有些分解产物也因酸根的不同及金属的活泼性不同而异。例如，碳酸盐分解出 CO_2，而硝

酸盐受热分解的产物则比较复杂，在金属活动顺序中比镁活泼的金属的硝酸盐受热分解时产生亚硝酸盐和氧气；活泼性位于镁和铜的硝酸盐受热分解为氧气、二氧化氮和相应的金属氧化物；位于铜之后的硝酸盐受热分解为氧气、二氧化氮和金属单质。

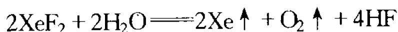
七、稀有气体

稀有气体都是单原子分子，分子间仅存在着微弱的范德华引力。它们的物理性质随原子序数的递增而有规律的变化。

稀有气体的化学性质很不活泼。因为稀有气体原子具有很大的电离能，而它们的电子亲和势均为正值。因此一般说来，在一般条件下稀有气体原子不易失去或得到电子而与其他元素的原子形成化合物。但是在一定的条件下，稀有气体仍然可以与某些物质反应生成化合物，如 Xe 可以与 F_2 在不同条件下反应生成 XeF_2、XeF_4 和 XeF_6 等。但氦、氖、氩的化合物至今尚未制得。

氙的氟化物可由氙与氟在一定的条件下直接反应得到，如在光照并加热到 673K 的条件下，氙与氟按照 2∶1 混合可以制得 XeF_2，548K 时的平衡常数为 8.8×10^4。

XeF_2、XeF_4 和 XeF_6 都能与水反应，但反应性能不同。XeF_2 溶与水，在稀酸中水解缓慢：



$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4HF$$

而在碱性条件下迅速反应。

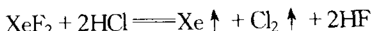
XeF_4 水解时则发生歧化反应：



$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 4Xe\uparrow + 24HF + 3O_2\uparrow$$

XeF_6 水解反应激烈，低温时水解比较平稳。不完全水解时产物是 $XeOF_4$ 和 HF，完全水解时产物是 XeO_3 和 HF。

氙的氟化物都是非常强的氧化剂，能将许多物质氧化。如：

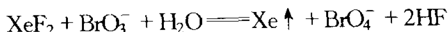


$$XeF_2 + 2HCl = Xe\uparrow + Cl_2\uparrow + 2HF$$



$$XeF_6 + 3H_2 = Xe\uparrow + 6HF$$

XeF_2 甚至于可将 BrO_3^- 氧化为 BrO_4^-：



$$XeF_2 + BrO_3^- + H_2O = Xe\uparrow + BrO_4^- + 2HF$$

氙的含氧化合物除了 XeO_3、$XeOF_4$ 外，还有 XeO_4、氙酸盐和高氙酸盐等。XeO_3 具有强氧化性。

典型例题解析



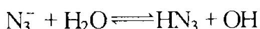
(1999 年河南化学竞赛预赛试题)氢叠氮酸(HN_3)与醋酸酸性相近，其

盐稳定,但撞击发生爆炸生成氮气,有关氢叠氮酸的叙述有:①NaN_3的水溶液呈碱性;②HN_3的固体属于分子晶体;③NaN_3的固体属于离子晶体;④NaN_3可用于小汽车的防撞保护气囊。

其中正确的有　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　(　　)

A.①②③　　　B.②③④　　　C.①③④　　　D.①②③④

解析　由于醋酸是弱酸,所以 HN_3也是弱酸,弱酸强碱盐溶液水解显碱性:



$N_3^- + H_2O \rightleftharpoons HN_3 + OH^-$

HN_3在固体中以分子形式存在,所以它的固体是分子晶体;但是它的强碱盐仍然是离子型化合物,所以 NaN_3的固体是离子晶体。

NaN_3受撞击后分解成 Na 和 N_2:



$2NaN_3(s) = 2Na(s) + 3N_2(g)$

此反应平稳发生,不会发生剧烈的爆炸,但可在短时间内释放出大量的气体,可用于小汽车的防撞保护气囊。

答案　D

例2　(1999 年全国化学竞赛初赛试题)12.0g 含 2 种化合物(由常见元素组成)的近白色固体溶于过量盐酸,释放出 2.94L 气体(标准状态),气体密度为相同温度下空气密度的 1.52 倍;剩余的不溶性残渣含氧 53.2%,既不溶于酸又不溶于稀碱溶液。通过计算分别写出 2 种化学物质的化学式。

解析　密度为空气密度的 1.52 倍的气体的式量为:$1.52 \times 29.0 = 44.1$,又这种气体是常见元素组成的物质与盐的作用产生的,故它应为 CO_2。则原来的一种物质为碳酸盐,其物质的量为:$\frac{2.94g}{22.4g \cdot mol^{-1}} = 0.131mol$

设其摩尔质量为 M。则:$M < \frac{12.0g}{0.131mol} \approx 91.6g \cdot mol^{-1}$

所以非碳酸根部分的式量应小于 $91.6\ g \cdot mol^{-1} - 60\ g \cdot mol^{-1} = 31.6\ g \cdot mol^{-1}$。这样这种物质可能为 Li_2CO_3、$MgCO_3$、$NaHCO_3$、$Mg(HCO_3)_2$、$Ca(HCO_3)_2$等中的一种。

另一物质"既不溶于酸又不溶于稀碱溶液",说明该物质可能溶于浓碱,则该物质可能为 SiO_2,SiO_2的含氧量为:$\frac{32.0}{28.1 + 32.0} \times 100\% = 53.2\%$,与题给数据正好相同,由此确定该物质为 SiO_2。

答案　密度为空气密度的 1.52 倍的气体的式量为:$1.52 \times 29.0 = 44.1\ g \cdot mol^{-1}$,所以这种气体为 CO_2,其物质的量为:$\frac{2.94g}{22.4g \cdot mol^{-1}} = 0.131mol$。由此可

知一种物质为碳酸盐,设其摩尔质量为 M,则有:$M<\frac{12.0\text{g}}{0.131\text{mol}^{-1}}\approx 91.6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以非碳酸根部分的式量应小于 $91.6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=31.6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,即这种物质为:$Li_2CO_3$、$MgCO_3$、$NaHCO_3$、$Mg(HCO_3)_2$、$Ca(HCO_3)_2$中的一种,所以白色固体是上述盐中的一种与 SiO_2的混合物。

例3 当准确称量的单质 A 和氯化氢反应时生成物质 B 和氢气 0.448L(标准状况下),而同样量的 A 和氯气作用时,生成质量是 B 的 1.254 倍的物质 C,物质 B 和 C 跟水作用都生成沉淀 D,D 煅烧后其质量为 A 的 2.143 倍。为了能把分离出 D 之后的滤液中的氯离子完全沉淀出来,在物质 C 情况下所需的硝酸银溶液是在物质 D 情况下的 1.33 倍。

(1)试确定物质 A 是什么? 其质量是多少?

(2)试从定性和定量两方面确定 B 和 C 的组成。

(3)处理物质 B 的滤液需要消耗多少克 10% 的硝酸银溶液?

(4)写出所叙各反应的化学方程式

解析 单质 A 与 Cl_2反应生成 C,C 与水作用生成 D,D 煅烧失水,设其产物为 A_2O_n,则:$\frac{2Ar(A)+16n}{2Ar(A)}=2.143$

解得 $Ar(A)=7n$

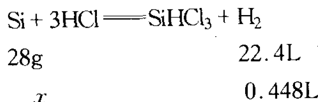
n 为 A 的化合价,应为正整数,当 $n=4$ 代入上式时,$Ar(A)=28$ 则 A 为 Si 元素,其余各整数没有相应元素能满足要求。由此可推知 C 为 $SiCl_4$。又 A 与氯化氢反应时,生成 B,设其为 SiH_nCl_{4-n},则:

$$\frac{28+35.4\times 4}{28+n+35.5\times(4-n)}=1.254 \quad ①$$

$$\frac{4}{4-n}=1.33 \quad ②$$

由①或②都可解得 $n=1$,所以 B 为 $SiHCl_3$

答案 (1)A 为 Si,设其质量为 x,则:



$Si+3HCl = SiHCl_3+H_2$

28g　　　　22.4L

x　　　　0.448L

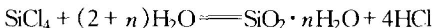
解得 $x=0.56\text{g}$

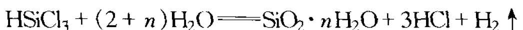
(2)B 为 $SiHCl_3$,C 为 $SiCl_4$

(3)$SiHCl_3\sim 3HCl\sim 3AgNO_3$

$$m_{\text{硝酸银}}=\frac{3n(Si)\times 170}{10\%}=102\text{g}$$


(4) $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$　　　$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2\uparrow$


$SiCl_4 + (2+n)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$


$HSiCl_3 + (2+n)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O + 3HCl + H_2\uparrow$

例4 (1997年全国化学竞赛试题)N_2H_4为肼或联氨，N_2H_4和NH_3的关系有如H_2O_2和H_2O的关系。

(1)N_2H_4是几元碱？比较N_2H_4和NH_3的碱性，还原性及热稳定性的大小。

(2)指出N_2H_4中N原子的杂化方式，已知该分子具有极性，最多会有几个原子共一平面。

(3)25℃是水溶液中肼与强酸反应结合一个质子的平衡常数为:3.0×10^8，求N_2H_4的碱式电离常数K_b及共轭酸的酸式电离常数K_a。

(4)写出H_2SO_4介质中N_2H_4与高锰酸钾反应的化学方程式。

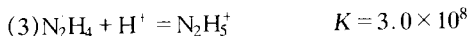
(5)写出碱性介质中N_2H_4在原电池正极上所发生的电极反应方程式。

解析　该题是考察N_2H_4的有关性质，N_2H_4可看成是NH_3分子中的一个氢原子被氨基所取代形成的衍生物。两个氮原子上各有一个孤电子对，可接受两个质子，故为二元碱。由于氨的电负性大于氢，所以使得N_2H_4接受质子能力弱于NH_3，即碱性比NH_3弱。又因为孤电子对之间的相互排斥作用，使得N_2H_4结构稳定性降低，从而还原性较NH_3强，能跟许多氧化剂发生氧化还原反应。

氮原子以sp^3杂化，由于sp^3杂化为四面体结构，通过N—Nσ键的旋转，最多可有四个原子在一个平面。

答案　(1)二元碱，碱性$NH_3 > N_2H_4$，还原性$NH_3 < N_2H_4$，热稳定性$NH_3 > N_2H_4$

(2)不等性sp^3杂化:4个


(3)$N_2H_4 + H^+ = N_2H_5^+$　　　$K = 3.0\times10^8$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$　　　$K_w = 1.0\times10^{-14}$

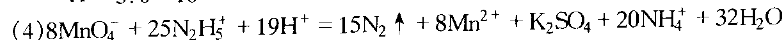
两式相加得:

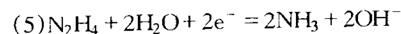

$N_2H_4 + H_2O = N_2H_5^+ + OH^-$

$K_b = K\cdot K_w = 3.0\times10^8\times1.0\times10^{-14} = 3.0\times10^{-6}$

$N_2H_5^+$的电离方程为N_2H_4与强酸反应的逆反应，所以，

$$K_a = \frac{1}{K} = \frac{1}{3.0\times10^8} = 3.3\times10^{-9}$$


(4)$8MnO_4^- + 25N_2H_5^+ + 19H^+ = 15N_2\uparrow + 8Mn^{2+} + K_2SO_4 + 20NH_4^+ + 32H_2O$


(5)$N_2H_4 + 2H_2O + 2e^- = 2NH_3 + 2OH^-$

例5 硅实际上不溶于单独的硝酸及氢氟酸，为了溶解硅，可使用浓硝酸和氢氟酸的混合物，但 SiO_2 能很好的溶于氢氟酸。

(1)解释在硅溶解中，硝酸与氢氟酸的作用？写出反应式。

(2)混合物中氢氟酸能否用盐酸代替？说明理由。

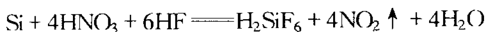
(3)把硅转入溶液中还有什么方法？写出相应反应方程式。

解析 (1) SiO_2 易溶于氢氟酸，而 Si 不溶，比较 SiO_2 和 Si，主要差别在于化合价不相同，HF 酸是弱酸，不具备氧化性，不可能氧化单质硅，HNO_3 具有强氧化性，但生成 +4 价硅在溶液中没有合适配体与之形成稳定化合物。使用 HNO_3 和 HF 混合物可以达到溶解单质硅的目的，因为 HF 提供的 F^- 是 +4 价硅的良好配体，生成 SiF_6^{2-} 离子很稳定。

(2) Cl^- 配合性能远弱于 F^-，不能与硅形成稳定配合物。

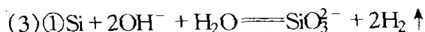
(3)单质硅不溶于酸，但是可溶于碱，生成硅酸盐和氢气。间接方法可先氧化硅，生成 SiO_2，再与碱或 HF 酸反应。

答案 (1) HNO_3 做氧化剂，HF 提供配体。

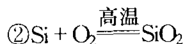


$Si + 4HNO_3 + 6HF = H_2SiF_6 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$

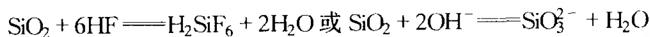
(2)不能，因为 Cl^- 对 Si(Ⅳ)的配合性远弱于 F^-。



(3)① $Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H_2\uparrow$



② $Si + O_2 \xlongequal{高温} SiO_2$



$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$ 或 $SiO_2 + 2OH^- = SiO_3^{2-} + H_2O$

例6 (2000 年全国化学竞赛初赛试题)A 的单质和 B 的单质在加热下激烈反应，得到化合物 X。X 的蒸汽密度是同温度下空气密度的 5.9 倍。X 遇过量水激烈反应，反应完全后的混合物加热蒸干，得一难溶物，后者在空气中经 1000℃ 以上高温灼烧，得到化合物 Y。Y 的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比，A 原子的位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置，但 Y 晶胞中 A 原子并不直接相连，而是通过 E 原子相连。X 遇过量氨反应完全后得到含 A 的化合物 Z。Z 在无氧条件下经高温的灼烧得化合物 G，G 是一种新型固体材料。

(1)写出 X 的化学式。

(2)写出 Y 的化学式。

(3)写出 Z 的化学式。

(4)写出 G 的化学式。

(5)你预计G有什么用途？用一两句话说明理由。

解析 单质A和单质B化合得到的化合物X遇水时激烈水解，得到一难溶物质，说明该难溶物为一弱酸或一弱碱，则高温灼烧得到的化合物Y为氧化物。又Y的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比，说明Y为原子晶体，A原子的位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置，说明A原子的杂化形式与金刚石中碳的杂化形式相同，为sp^3杂化。由此，不难得出：属于原子晶体的含A元素的氧化物Y可能为SiO_2。与A化合的B应为一活泼非金属，由其密度可推出B为氯元素，X为$SiCl_4$。

$$\frac{M_{SiCl_4}}{M_{空气}}=\frac{28.09+35.45\times4}{28.8}\approx5.9$$，与题给数据吻合。

X遇过量氨反应时，发生氨解，生成的Z为$Si(NH_2)_4$。$Si(NH_2)_4$在高温灼烧条件下得到G，它是一种新型的固体材料。G的判断是本题的一个难点。有最原始的化学反应的概念：化学反应式原子重新组合的过程，①G由Si、N、H三种元素组成，则难以找到符合化合价要求的结构。②G由Si和H组成，则为SiH_4，它是气体，不符合固体的要求，故G不能由Si和H组成。③G由N和H组成，则会得到NH_3或NH_2-NH_2，显然也不为固体，不符合要求。④G由Si、N组成，则G为Si_3N_4。虽然并不一定熟悉Si_3N_4的性质，但可通过类比知道它可能为一种原子晶体，从而可成为一种耐磨、耐高温的固体材料。

答案 (1)X:$SiCl_4$ (2)Y:SiO_2 (3)Z:$Si(NH_2)_4$ (4)G:Si_3N_4

(5)耐磨材料，耐高温材料。因为Si_3N_4为原子晶体，且Si—N的键能高，键长短，故晶体的熔点高，硬度大。

例7 使多磷酸钠通过氢型阳离子交换柱，交换后的溶液用$0.100mol\cdot L^{-1}$ NaOH溶液滴定，在消耗$42.0cm^3$和$50.0cm^3$处(pH分别为4和9)各有一个终点，若多磷酸盐是链状结构，问：

(1)为什么有两个终点？

(2)链上平均磷原子数是多少？

解析 多磷酸钠通过氢型阳离子交换柱后，Na^+和H^+发生离子交换生成多磷酸。多磷酸具有什么结构？题面给出了多磷酸盐具有链状结构的信息，联想硅酸，原硅酸缩水结合成多硅酸的知识，可推导出多磷酸的结构——多磷酸的链状结构。中和滴定时为什么会出现两个终点？观察多磷酸的结构可知，多磷酸分子中链上的每个磷原子中只有一个羟基，而链端的磷原子却有两个羟基，中和滴定时产生两个终点只有两种可能：①第一个终点是两个链端磷原子上的一个羟基各提供一个H^+，第二个终点时所剩余的羟基都发生电离各产生一个H^+ ②第

个终点是链上磷原子的羟基电离得 H^+，第二个终点是链段两个磷原子上的一个羟基各提供一个 H^+。因第一个终点消耗的 NaOH 体积(42.0mL)比第二个终点消耗的 NaOH 体积(8.0mL)多得多，显然第二种可能才符合事实。

答案 (1)多磷酸两端的两个羟基较难电离

(2)两端的两个羟基消耗碱液 $50.0-42.0=8.0cm^3$，即一个羟基消耗碱液 $4.0cm^3$，故链状结构磷酸盐中平均磷原子数为 $42.0\div4.0=10.5$ 个

例8 (1996 年全国化学竞赛试题)NO_2 是一个奇电子分子，在 413K 以下能二聚成无色的抗磁性气体 N_2O_4，超过 423K 时，NO_2 发生分解。N_2O_4 被用作第一艘登月飞船的液体推进系统的氧化剂，其主要燃料是肼。N_2O_4 仅在固体时是纯净物质，其熔点为 264K，沸点为 294K。X 射线衍射分析结果表明：N_2O_4 分子是平面状结构，且所有的 N—O 键长都相等。当 N_2O_4 为液态时，能够微弱的解离生成硝酸亚硝酰盐。

(1)写出 N_2O_4 在登月飞船的液体推进系统中所发生主要反应的方程式。

(2)说明 N_2O_4 分子中 N 原子的杂化方式和成键情况。

(3)将铜溶于乙酸乙酯的 N_2O_4 溶液中可制得无水硝酸铜，写出这个制备反应的化学方程式。

(4)经 N_2O_4 分别加热到 420K 和 900K 时，得到两种含氮物质 A 和 B。将等物质的量的 A 和 B 的混合物溶解在冰水中，生成化合物 C。用 C 的阴离子(C^{a-})处理 Co^{2+} 和 NH_3 的混合溶液，在不同的反应条件下，能得到两种配离子 D 与 E。元素分析结果表明：D 和 E 具有相同组成，物质的量比为 $n_{(Co^{2+})}:n_{(C^{a-})}:n_{(NH_3)}=1:1:5$。D 是一种对酸稳定的棕黄色配离子，而 E 是一种易被酸分解的红色配离子。

①写出 D、E 两个配离子的化学式，并分别命名。

②用磁矩和红外光谱能否区分 D 和 E? 分别说明理由。

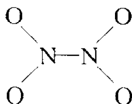
(5)在 293K 和 50.6kPa 下，N_2O_4 的离解度为 19.5%；在 353K 和相同压力下，N_2O_4 的离解度为 85.0%，计算下述反应的 Δ_rH_m。



$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

解析 (1)N_2O_4 与 N_2H_4 发生氧化还原反应，生成中间价态的、且非常稳定的气体 N_2 和 H_2O(气)。

(2)因为 N_2O_4 为平面状结构，且所有的 N—O 键长相等，说明 N 原子以 sp2 杂化，形成 5 个 σ 键，然后每个氧原子的一个成单电子与两个氮原子上的孤电子对形成大 π 键 Π_6^8，分子结构为：



(3)发生氧化还原反应，由 N_2O_4 与铜反应，每生成一摩 $Cu(NO_3)_2$，需失去 4 摩电子，因此必须生成 2 摩 NO 使之电子守恒。

(4)N_2O_4 加热先会分解为 NO_2，继续升温又分解为 NO 和 O_2，NO、NO_2 与水在低温下可生成 HNO_2。



$NO + NO_2 + H_2O \xlongequal{} 2HNO_2$

NO_2^- 的氧原子和氮原子上都有孤电子对，他们都可与金属离子形成配位键。由于元素分析结果说明 D、E 具有相同组成，说明其中的 NO_2^- 在 D、E 中分别以不同原子配位。因为不管用氧原子，还是用氮原子配位，都是抗磁性的，所以，无法用磁矩区分 D 和 E；又由于 $Co—NO_2$ 与 Co—ONO 的对称与反对称伸缩频率不同，所以，可用红外光谱区分 D 和 E。

(5)根据离解度可分别计算出不同温度下的平衡常数 K 值，再根据：

$$\ln\frac{K_2}{K_1}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

即可求出 $\Delta_r H_m$。

答案 (1)$N_2O_4 + 2N_2H_4 = 3N_2 + 4H_2O$

(2)sp^2 杂化，5 个 σ 键，一个 Π_6^8

(3)$Cu + 2N_2O_4 \xlongequal{} Cu(NO_3)_2 + 2NO$

(4)①D 为 $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$，一硝基·五氨合钴(Ⅲ)配离子；E 为 $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$，一亚硝酸根·五氨合钴(Ⅲ)配离子。

②通过磁矩不能区分 D 和 E，因两者均为抗磁性；用红外光谱可以区分 D 和 E，因为 $Co—NO_2$ 与 Co—ONO 基团的对称与反对称伸缩频率不同。

(5)对于 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

在 $T_1 = 283K$ 时，

$$P(NO_2)=\frac{0.195\times 2}{1.195}\times 50.6kPa$$

$$P(N_2O_4)=\frac{1-0.195}{1.195}\times 50.6kPa$$

$$K_1=\frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}=\frac{\left(\frac{0.390}{1.195}\times\frac{50.6}{101.3}\right)^2}{\frac{0.805}{1.195}\times\frac{50.6}{101.3}}=7.89\times 10^{-2}$$

在 $T_2 = 353K$ 时，

$$P(NO_2)=\frac{0.85\times 2}{1.85}\times 50.6\text{kPa}$$

$$P(N_2O_4)=\frac{1-0.85}{1.85}\times 50.6\text{kPa}$$

$$K_2=\frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}=\frac{\left(\frac{1.70}{1.85}\times\frac{50.6}{101.3}\right)^2}{\frac{0.150}{1.85}\times\frac{50.6}{101.3}}=5.20$$

$$\Delta H_m^\theta=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K_2}{K_1}=\frac{8.31\times 293\times 353}{353-293}\ln\frac{5.20}{7.89\times 10^{-2}}=60.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例9 (第28届IChO预备题)含氮化合物广泛用于工业,如肥料和炸药,无色晶状化合物A(含6.67wt%的氢)在隔绝空气条件下引爆,仅得到B和C。B和C在通常状态下是气态,是用于合成含氮肥料的最重要的试剂。晶体A溶于浓盐酸后,该溶液中加入的金属D(通常用于实验室中从多种气体中除去痕量氧)。极易溶解在该溶液中并释放出气体B。将如此制备的混合物加入过量的热的无水乙醇,最终缓慢生成一种红色针状沉淀E(含47.33wt%的氯)。将其在空气中放置,使之转化成蓝色晶状粉末F(含37.28wt%D和41.6wt%的Cl)。

(1)给出字母A~F所代表的化合物,并写出所涉及的反应。

(2)在化合物E和F中,金属D的配位数是多少?绘出这些化合物的结构。

(3)提出一种制备A的方法,要求从NH_3和HNO_3的浓溶液出发,并使用最少种类的反应试剂。

解析 A分解仅得B和C,B和C在通常状态下是气体,是合成含氮肥料的重要试剂,故A含有N、H两种元素,$N:H=\frac{93.33\%}{14}:\frac{6.67\%}{1}=1:1$。可设A为$(NH)_n$。显然不能是一般的氮氢化物$NH_3$和$N_2H_4$。只可能是某酸的盐,阳离子可能有$NH_4^+$和$N_2H_5^+$,阴离子只能为$N_3^-$,根据其组成可推断,A为$NH_4N_3$。

D用于实验室从多种气体中除去痕量氧,且能生成带蓝色的盐,则D为金属铜。

F中 $Cu:Cl=\frac{37.28}{63.54}:\frac{41.60}{35.45}=1:2$

$M=\frac{63.54}{0.3728}=170.4=M_{CuCl_2}+36$

∴F为$CuCl_2\cdot 2H_2O$

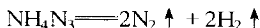
化合物E含氯比F多,可能是水合的络合酸。可通过讨论计算,看是否有符合含量的组成。

①若比F多一个Cl,则$M_E=3\times 35.45/0.4733=224.7$,组成的$HCuCl_3\cdot 3H_2O$

②若比 F 多 2 个 Cl，则 $M_E=(4\times35.45)/0.4733=299.6$

组成符合 $H_2CuCl_4\cdot5H_2O$，或许还有许多可能组成，但 $HCuCl_3\cdot3H_2O$ 比 $H_2CuCl_4\cdot5H_2O$ 稳定，如果有别的组成，必定会含有更多的水和 HCl，会更不稳定，所以 E 为 $HCuCl_3\cdot3H_2O$。

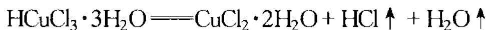
答案 (1)A 为 NH_4N_3、B 为 N_2、C 为 H_2、D 为 Cu、E 为 $HCuCl_3\cdot3H_2O$、F 为 $CuCl_2\cdot2H_2O$。



$NH_4N_3 = 2N_2\uparrow + 2H_2\uparrow$



$Cu + NH_4N_3 + 5HCl = HCuCl_3\cdot3H_2O + N_2\uparrow + 2NH_4Cl$



$HCuCl_3\cdot3H_2O = CuCl_2\cdot2H_2O + HCl\uparrow + H_2O\uparrow$

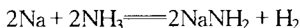
(2)E 和 F 的配位数都为 6，根据 d^9组态的八面体配位的姜—泰勒变形效应，铜原子的几何形状为伸长的八面体。



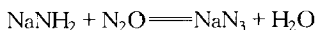
(3)$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$



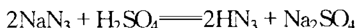
$NH_4NO_3 \xlongequal{\triangle} N_2O + 2H_2O$



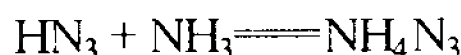
$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$



$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$



$2NaN_3 + H_2SO_4 = 2HN_3 + Na_2SO_4$



$HN_3 + NH_3 = NH_4N_3$

例10 (1993 年全国竞赛试题)长期以来一直以为氟的含氧酸不存在。但是自 1971 年斯图杰尔和阿佩里曼(美)成功合成了次氟酸后，这种观点被强烈的动摇了，他们是在 0℃ 以下将氟化物从细冰末上通过，得到了毫克量的次氟酸。

(1)写出次氟酸的结构式并指出各元素的氧化数，写出用此法制备该酸的化学方程式。

(2)下面给出了几个分子和基团化学键的键能

	H_2	O_2	F_2	OH	OF	HF
E/(kJ/mol)	432	494	155	424	220	566

试计算次氟酸的生成热(即从单质生成 1mol 该酸反应的热效应)

(3)为什么次氟酸不稳定？试预测它分解的可能途径，求次氟酸分解反应的热效应值。

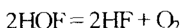
(4)次氟酸刹那间能被热水所分解，此时得到溶液既有氧化性(对于碘化钠)，又有还原性(对于高锰酸盐)，试推断次氟酸在水解时能生成什么产物？写出全部反应的方程式。

解析 (1)容易推出反应方程式为 $F_2 + H_2O = HF + HOF$，HOF 为共价化

合物，只有两个未成对电子，故氧原子应位于 H,F 原子之间，故结构式为 H—O—F。其结构与 HOCl 类似，但 HOCl 中 Cl 为 +1，HOF 中 F 为 −1 价，因 F 电负性比 O 大；对 O 来说，一对共用电子对偏向 O，一对共用电子对偏离氧，故氧的氧化数为 0，所以次氟酸中各元素氧化数为 $\overset{+1}{H}—\overset{0}{O}—\overset{-1}{F}$

(2)生成热是指稳定单质生成 1mol 该酸的反应的热效应，计算生成热时，可写出由单质生成该化合物的反应方程式，不管该反应是否能发生，该反应可写出如下方程式：$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}F_2 = HOF$，$\Delta H^\theta = -\sum r_i(B,E)_{反应物} - \sum r_i(B,E)_{生成物}$

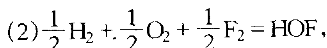
(3)由于次氟酸分子中存在电中性的氧原子及易极化的带正电荷的氢原子核带负电荷的氟原子，从而易分解放出单质 O_2 和 HF。



$2HOF = 2HF + O_2$

(4)由题意知生成物中有一种元素化合价可升可降，不可能为氟，只可能为氧。故可能是零价的氧与水中的负二价氧形成了 −1 价的中间价态产物，为常见的 H_2O_2。

答案 (1)结构式为 HOF，各元素的氧化数为 $\overset{+1}{H}—\overset{0}{O}—\overset{-1}{F}$，反应方程式为 $F_2 + H_2O = HF + HOF$



(2)$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}F_2 = HOF$，

$\Delta H^\theta = \sum r_i(B,E)_{反应物} - \sum r_i(B,E)_{生成物} = \frac{1}{2}(432 + 494 + 155) - (424 + 220)$

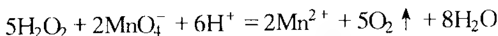
$= -123.5(kJ/mol)$

(3)不稳定，原因在于分子中同时存在有电中性的氧原子，易极化的带正电氢原子和带负电的氟原子，方程式为 $2HOF = 2HF + O_2$。

(4)分解产物是 H_2O_2，$HOF + H_2O = HF + H_2O_2$



$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$



$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

例11 某科研小组欲测定一种溶液中某微量的 IO_3^- 浓度，采用"化学放大"的方法。取 1L 含 IO_3^- 的该溶液和足量的碘化钾溶液混合，加入一定量的硫酸，碘酸根均转化为碘单质。用四氯化碳萃取单质碘，设萃取率为 100%，然后再用肼的水溶液将单质碘反萃取至水相($N_2H_4 + 2I_2 = 4I^- + N_2 + 4H^+$)，再用过量的 Br_2 氧化，除去剩余的 Br_2 后，加入过量的碘化钾，加硫酸酸化，此时被 Br_2 氧化所得的碘酸根又与碘离子结合成单质碘，用淀粉指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液(c =

0.100mol/L)滴定，消耗硫代硫酸钠20.06ml，试计算原溶液中碘酸根的物质的量浓度。(已知反应式：$2NaS_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$)

解析 本题关键弄懂“化学放大”是怎样放大的，放大多少倍，碘酸根和碘离子在酸性条件下发生归中反应 $6H^+ + IO_3^- + 5I^- = 3I_2 + 3H_2O$ 从I元素的物质的量角度看，此时放大了六倍，另外生成的单质碘经两次萃取，Br_2 氧化，完全转化成碘酸根，在于足量碘化钾生成单质碘，又放大了六倍，共放大36倍。

答案 与硫代硫酸钠反应的单质碘的物质的量为：

$n(I_2) = \frac{1}{2} \times 20.06 \times 10^{-3} \times 0.100 = 1.003 \times 10^{-3} mol$

原碘酸根物质的量为：

$n(IO_3^-) = \frac{1}{18} \times 1.003 \times 10^{-3} mol$,

所以 $c(IO_3^-) \frac{1}{18} \times 1.003 \times 10^{-3}/1 = 5.57 \times 10^{-5}(mol/l)$



知识迁移和能力形成

1. 高氯酸是酸性最强的酸，质量分数为60%的高氯酸溶液加热不分解，浓度增高就不稳定，受热易分解，热、纯的高氯酸溶液遇有机物易爆炸，纯高氯酸的沸点是130℃。现在市售的70%高氯酸，为使其进一步浓缩，所采取的措施正确的是 ( )

   A. 加入浓硫酸后再小心常温蒸馏

   B. 各仪器连接处的橡皮塞应塞紧防止漏气

   C. 加入浓硫酸后再进行减压蒸馏

   D. 各仪器连接处必须用磨口玻璃装置

2. 从某些性质看，NH_3 和 H_2O，NH_4^+ 和 H_3O^+，OH^- 和 NH_2^-，N^{3-} 和 O^{2-} 两两相似，据此判断下列反应式正确的是 ( )

   ①$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$

   ②$CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O$

   ③$3Mg(NH_2)_2 \xlongequal{\triangle} Mg_3N_2 + 4NH_3\uparrow$

   ④$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3\uparrow$

   A. ①　　B. ②④　　C. 全部正确　　D. ①②④

3. 工业上从含硒的废料中提取硒的方法之一是：用硫酸和硝酸处理废料，获得亚硒酸和少量硒酸，再与盐酸共热，硒酸转化为亚硒酸($2HCl + H_2SeO_4 = H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow + H_2O$)，通 SO_2 于亚硒酸溶液中，有单质硒析出。据此，下列说法正确

的是 (　　)

A. H_2SeO_4氧化性弱于Cl_2

B. 亚硒酸氧化性强于亚硫酸

C. SeO_2还原性强于SO_2

D. 析出1mol Se,需H_2SeO_3、SO_2、H_2O各1mol

4.(1999河南省化学竞赛预赛试题)工业上产生的硫化氢要经过处理变成硫的单质后方能排放,以防止污染大气。富玛克斯法治理硫化氢的方法和步骤如下:

(1)用2%—3%的Na_2CO_3溶液做吸收剂生成两种酸式盐;

(2)再加入一种RNO(液体、R表示芳香烃基)与生成的一种酸式盐的水溶液反应生成硫、碱和RNHOH;

(3)第二步生成的碱在溶液中与另一种酸式盐反应生成正盐;

(4)RNHOH与空气中的氧气发生反应又得到RNO。

写出上述四步反应的化学方程式:

(1)____;

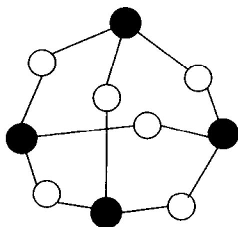
(2)____;

(3)____;

(4)____;

5. 在纯氧中燃烧硫转化为三氧化硫的百分率比在空气中燃烧硫转化为三氧化硫的百分率______(填“大”、“小”或“相等”)因为__________。

6. 红磷与空气中的氧气作用生成某种氧化物,经实验证明其分子式如图所示:



P_4O_6

(1)写出该氧化物与冷水反应生成对应含氧酸的化学方程式

(2)在上述生成的含氧酸溶液中滴入$AgNO_3$溶液,有银析出,在试管口有红棕色气体出现,写出反应的化学方程式

(3)在NaH_2PO_4溶液中加入$AgNO_3$溶液,有黄色沉淀生成,请设计一个简易实验证明沉淀的成分是Ag_2HPO_4还是Ag_3PO_4

7. 主族元素A、B可形成多种二元互化物,如X、Y、Z、W。已知A在X、Y、Z、W中的质量分数分别为56.36%,49.21%,43.36%,39.24%。A有多种同素异形体,其中一种呈四面体型,X、Y、Z、W均可看作这种单质的衍生物。已知:①X中存在一个由B构成的三角形,此三角形平行于由A构成的三角形;②Y中4个B构成一个正方形;③Z可以看作去掉了W中的一个B;④W中所有A、B的地位等同。回答:

(1)A、B各是什么元素？

(2)写出X、Y、Z、W的分子式并画出其立体结构。

8.(1990年全国化学竞赛初赛试题)2摩尔碘和三摩尔碘酸酐(I_2O_5)的混合物在浓硫酸中反应生成$(IO)_2SO_4$，若在发烟硫酸中(化学式为$H_2SO_4 \cdot SO_3$)反应得$I_2(SO_4)_3$，后者小心和水反应得碘和四氧化二碘。写出生成$I_2(SO_4)_3$及其和水反应的方程式。

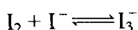
9.(2001年安徽省化学竞赛初赛试题)将24.51g$KClO_3$加热后冷却，发现固体剩余物质的量和元素组成比均与反应前氯酸钾相同。把生成物加水溶解后，滴入过量硝酸银溶液，生成7.168g白色沉淀

(1)写出氯酸钾受热分解的化学方程式。

(2)在生成物的溶液中，为什么滴入过量硝酸银，只能得到7.168g白色沉淀。

10.有一种白色固体A，加入油状无色液体酸B，可得紫黑色固体C，C微溶于水，加入A后C的溶解度增大，生成棕色溶液D，将D分成两份，一份中加入无色溶液E，另一份不断入气体F，两份都褪色成无色透明溶液。E溶液遇酸后有淡黄色沉淀，将气体F通入溶液E，在所的溶液中加入氯化钡溶液有白色沉淀，后者难溶于硝酸，问A、B、C、D、F各代表何物？写出各步反应的方程式。

11.(1993年全国化学竞赛初赛题)已知碘的碘化钾溶液里存在如下化学平衡：



$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

其平衡常数为：$K_\beta = \dfrac{c(I_3^-)}{c(I_2) \cdot c(I^-)}$。

而 $c_{I_2(CCl_4)} / c_{I_2(H_2O)} = D$ 称为分配比。

(1)通常测定水溶液中碘方法是利用已知浓度的硫代硫酸钠水溶液滴定，因为下面的反应是定量进行的，并可用淀粉作指示剂：$2NaS_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$，请设计一个实验方案来测定碘在水和四氯化碳中浓度$c$，不要求写出实验细节。

(2)写出用你的实验测得碘的浓度来计算K_D值的数学关系式。

12.碘和硫代硫酸钠之间发生既快且完全的反应：



$2NaS_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$

(1)若相互倾倒时，上述反应需要在接近中性(pH=5～9)的条件进行，为什么？

(2)当把碘滴入硫代硫酸钠溶液中时即使在碱性溶液中也能完全发生反应，若把硫代硫酸钠滴入碘溶液中，那么在酸性溶液中亦能发生完全反应，试简要解释上述两个实验事实。

13.密闭容器中放有硫化氢和氧气的混合气体，加热至493K后点燃，反应结束后温度降至493K。测得容器中压强为反应前的71.4%，再向此容器中通入

$80g\ O_2$，点燃使之反应，并达到完全燃烧，反应结束后温度仍恢复到 493K，测得容器中压强为最初的 1.43 倍，此时容器中还有 O_2（设此体系不会产生三氧化硫）原容器中的硫化氢和氧气的物质的量是多少？

14. 某学生取纯净的 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 50.00g，经 600℃ 以上的强热至恒重，分析及计算表明恒重后的样品质量相当于无水亚硫酸钠的计算值，而且各元素的组成也符合计算值，但将它溶于水，却发现溶液的碱性大大高于期望值。请解释这种反常现象，并设计实验验证。

15. 医药上常用硫代硫酸钠做解毒剂，可解除卤素单质（以氯气为例）、重金属离子（以汞离子为例）和氰化物的中毒，写出有关离子方程式来说明其中的化学原理。

16. 保险粉是 $Na_2S_2O_4$ 的工业俗名，他的年产量高达 30 万吨，是产量最大的人造无机盐之一，广泛应用于矿物浮选，染料合成，造纸，医学等工业部门，生产保险粉的方法之一是：先将甲酸溶于甲醇和水的混合溶剂里的氢氧化钠混合，再通入二氧化硫，就得到保险粉，请回答：

(1)写出甲酸生产保险粉的化学方程式，此法中甲醇的作用是什么？

(2)保险粉的用途之一是除去中性或碱性废水里的铬酸根离子，请写出配平的离子方程式

17. 在微热下用浓硫酸处理 3.22g 某焰色反应呈绿色、具有吸湿性的白色物质，完全反应后，生成 4.66g 不溶于碱和酸的化合物 A 及溶液 B，在二氧化锰存在下，新制得的溶液 B 可放出 $112cm^3$ 无色气体（标准状况），试确定 A 和 B 的化学试剂白色物质的组成。

18. 在自然界里的磷矿石中，磷酸钙矿 $[Ca_3(PO_4)_2]$ 是很少的，主要是磷灰石矿 $[Ca_5(PO_4)_3F]$。目前在世界各国以磷灰石矿为原料制得的磷肥主要有过磷酸钙、重过磷酸钙（不含 $CaSO_4$）、碱性转炉渣磷肥、熔成磷肥。试回答下列问题：

(1)写出以磷灰石矿、浓硫酸为原料制取重过磷酸钙的化学方程式。

(2)在磷灰石矿中，加入硅沙和焦炭并装入立式炉内，在高温条件下使其与水蒸气反应进行脱氟（HF），将熔融状态的物料经冷却处理后再粉碎得到熔成磷肥，写出化学方程式。

(3)熔成磷肥的主要成分是 $Ca_3(PO_4)_2$，其晶体有 α 和 β 两种形态，α 态在高温时稳定，β 态在低温时稳定。α 态较易于被植物根系分泌物所分解、吸收，β 态则不容易。现做如下实验：把熔成磷肥加热至 1200℃ 以上，分为 A、B 两部分，A 用水冷却，B 在空气中自然冷却，问 A 和 B 作磷肥使用效果是否等同？为什么？

19. 硝酸银是一种重要的无机试剂，用途十分广泛，工业上常采用硝酸与银反应制备硝酸银。

(1)工业上选用体积比为1:3的中等浓度的硝酸,试分析其理由。

(2)原料银常从精炼铜的阳极泥得来,含有杂质铜,则产品含有什么杂质?如果要制得纯净的硝酸银,怎样把其中的杂质除去?(提示:潮湿的氧化银表现为中强碱,其溶解性较氢氧化铜大)

(3)工业尾气中含有多种氮氧化物(用NO_x表示),是严重的大气污染物。其处理废气的方法之一是通入适量NH_3以清除有害的NO_x。写出化学方程式并简述该法的优点。

第二章 s 区元素和 p 区金属元素



竞赛要求

掌握：1. Ⅰ、Ⅱ族金属与水反应产物的碱度，与卤素、氧气的反应

2. s 区的重元素（钡）

3. 铝、锡、铅、铋的单质及其主要氧化态 Al(Ⅲ)、Sn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)



知识精讲和能力培养

一、s 区元素

周期表中第ⅠA 族元素（碱金属）和第ⅡA 族元素（碱土金属）称为 s 区元素。其中锂、铷、铯、铍是稀有金属元素，钫和镭是放射性元素。s 区元素的单质是最活泼的金属，它们都能与大多数非金属反应，如它们极易在空气中燃烧。除了铍和镁外，它们都较易与水反应，形成稳定的氢氧化物，这些氢氧化物大多是强碱。除了铍以外，s 区元素的单质都能溶于液氨生成蓝色的还原性溶液。



氢化物

碱金属和碱土金属中的钙、镁、锶、钡在氢气流中加热，可以分别生成离子型氢化物，即：$2M + H_2 \xlongequal{加热} 2MH, M + H_2 \xlongequal{加热} MH_2$

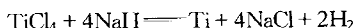
碱金属氢化物具有 NaCl 型晶体结构，钙、锶、钡的氢化物具有像某些重金属氯化物（如斜方 $PbCl_2$）那样的晶体结构。

离子型氢化物与水都发生剧烈的水解反应而放出氢气：



$MH + H_2O \xlongequal{} MOH + H_2\uparrow, MH_2 + 2H_2O \xlongequal{} M(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

离子型氢化物都具有强还原性，如 NaH 在 400℃ 时能将 $TiCl_4$ 还原为金属钛：



$TiCl_4 + 4NaH \xlongequal{} Ti + 4NaCl + 2H_2$

LiH 和无水 $AlCl_3$ 在乙醚溶液中相互作用形成配位氢化物，生成铝氢化锂：



$4LiH + AlCl_3 \xlongequal{乙醚} Li[AlH_4] + 3LiCl$

$Li[AlH_4]$在干燥空气中较稳定，遇水则发生猛烈反应，生成 LiOH、$Al(OH)_3$、H_2。$Li[AlH_4]$具有很强的还原性，能将许多有机物中的官能团还原，如将醛、酮、羧酸等还原为醇，将硝基还原为氨基等。

氧化物

碱金属、碱土金属与氧能形成三种类型的重要氧化物，即正常氧化物、过氧化物和超氧化物，其中分别含有 O^{2-}、O_2^{2-} 和 O_2^-。前两种是反磁性物质，后一种是顺磁性物质。过氧化物和超氧化物都不属于碱性氧化物，二者都能与水、稀 H_2SO_4 和 CO_2 反应产生 O_2，具有强氧化性，可用作供氧剂和漂白剂等。

氢氧化物

铍和镁对水稳定，因为表面上都有致密的氧化物保护膜。ⅠA 和钙、锶、钡都易同水反应；钠与水反应剧烈，钾、铷、铯遇水发生燃烧，甚至爆炸；而锂、钙、锶、钡与水反应则比较缓慢。反应的产物都是相应的氢氧化物。这些氢氧化物都是白色固体，易潮解，并在空气中吸收 CO_2。

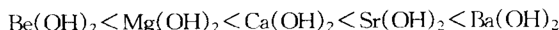
碱金属的氢氧化物在水中都是易溶的(其中 LiOH 的溶解度稍小些)，碱土金属的氢氧化物的溶解度则较小，其中 $Be(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 是难溶的氢氧化物。由 $Be(OH)_2$ 到 $Ba(OH)_2$，溶解度依次增大。这是由于随着金属离子半径的增大，阴、阳离子之间的作用力逐渐减小，容易为水分子所解离的缘故。

碱金属、碱土金属的氢氧化物中，除 $Be(OH)_2$ 为两性氢氧化物外，其他氢氧化物都是强碱或中强碱。这两族元素氢氧化物碱性的递变次序如下：



$LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH$

中强碱　强碱　强碱　强碱　强碱



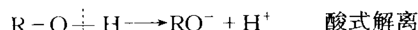
$Be(OH)_2 < Mg(OH)_2 < Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$

两性　中强碱　强碱　强碱　强碱

金属氢氧化物的酸碱性取决于它们的解离方式。如果以 ROH 表示金属氢氧化物，它可以有如下两种解离方式：



$R \vdots OH \longrightarrow R^+ + OH^-$　　碱式解离



$R-O \vdots H \longrightarrow RO^- + H^+$　　酸式解离

氢氧化物的解离方式与 R 的电荷数 Z 和 R 的半径 r 的比值有关。

令 $\phi = \dfrac{Z}{r}$(ϕ 称为“中心离子”的离子势)

若 ϕ 值小，即 R 离子的电荷数少，离子半径大，则 R 与 O 原子间的静电作用较弱，有利于碱式解离，这时氢氧化物表现出碱性。若 ϕ 值大，即 R 离子的电荷数大，离子半径小时，则 R 与 O 原子间的静电作用较强，有利于酸式解离，表现出酸性。有人提出了用 $\sqrt{\Phi}$ 值(r 的单位为 pm)判断金属氢氧化物酸碱性的经验规律(仅适用于 R^+ 为 8 电子构型的阳离子)，即

$\sqrt{\Phi} < 0.22$ 时，金属氢氧化物呈现碱性

$0.22<\sqrt{\Phi}<0.32$ 时，金属氢氧化物呈现两性

$\sqrt{\Phi}>0.32$ 时，金属氢氧化物呈现酸性

应当指出，除了碱金属和碱土金属的氢氧化物之外，上述这一规律对其他金属的氢氧化物有时不太适用(氢氧化物在水中的酸碱性强弱除了同 R 的电子层结构、电荷及半径有关外，还将受到其他一些因素的影响)。

4 盐

碱金属和碱土金属常见的盐有卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等。

碱金属的盐大多数是离子晶体，它们的熔点、沸点较高。由于 Li^+ 半径很小，极化力较强，它的某些盐(如卤化物)中表现出不同程度的共价性。由于碱土金属离子的极化力增强(相对于碱金属而言)，使碱土金属盐的离子键特征比碱金属差，但同族元素随着金属离子半径的增大，键的离子性也增强(注：$BeCl_2$ 为共价化合物)。

碱金属的盐类大多数都易溶于水。少数碱金属的盐难溶于水，如 LiF、Li_2CO_3、Li_3PO_4 等。此外，还有少数大阴离子的碱金属的盐是难溶的。例如，六亚硝酸根合钴(Ⅲ)酸钠 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 与钾盐作用，生成亮黄色的六亚硝酸根合钴(Ⅲ)酸钠钾 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 沉淀，利用这一反应可以鉴定 K^+(注意：鉴定 K^+ 不能在强酸和强碱性环境中进行，否则会破坏 $[Co(NO_2)_6]^{3+}$ 离子)。醋酸铀酰锌 $ZnAc_2 \cdot 3UO_2Ac_2$ 与钠盐作用，生成淡黄色多面体形晶体 $NaAc \cdot ZnAc_2 \cdot 3UO_2Ac_2 \cdot 9H_2O$，这一反应可以用来鉴定 Na^+。

碱土金属的盐比相应的碱金属盐溶解度小，而且不少是难溶的，如碳酸盐、磷酸盐以及草酸盐等都是难溶盐。氟的碱土金属盐，除 BeF_2 外，其余均为难溶于水的盐。钙盐中以 CaC_2O_4 的溶解度为最小，因此常用生成白色 CaC_2O_4 的沉淀反应来鉴定 Ca^{2+}。而 Ba^{2+} 的鉴定则常利用生成黄色 $BaCrO_4$ 沉淀的反应。$BaSO_4$ 的溶解度特别小，是唯一无毒的钡盐，它能强烈吸收 X 射线，可在医学上用于胃肠 X 射线透视造影。

碱金属的盐一般具有较强的热稳定性。碱金属卤化物在高温时挥发而不易分解；硫酸盐在高温下既不挥发也难分解；碳酸盐中除 Li_2CO_3 在 700℃ 部分地分解为 Li_2O 和 CO_2 外，其余地在 800℃ 以下均不分解。碱金属的硝酸盐热稳定性差，加热时易分解，一般生成亚硝酸盐和氧气(其中亚硝酸锂又分解为氧化锂和 NO_2)。

碱土金属盐的热稳定性比碱金属差，但常温下也都是稳定的。碱土金属的碳酸盐、硫酸盐等的稳定性都是随着金属离子半径的增大而增强，表现为它们的分解温度依次升高。铍盐的热稳定性特别差，如 $BeCO_3$ 加热不到 100℃ 就分解(碱土

金属碳酸盐的热稳定性规律可以用离子极化来说明)。

5 硬水及其软化

硬水是指含有较多钙、镁离子的水，软水是指不含或只含少量钙、镁离子的水。一般以硬度8°为区分点，即硬度大于8°的为硬水，小于8°的为软水。硬度的标准有多种，我国选用的是以1升水中含有相当于10mg CaO的钙镁离子的硬度为1°这种标准。可以用公式表示为：

水的硬度 $= [n(Ca^{2+}) + n(Mg^{2+})] \times 5600 / V(水)$

硬水的硬度分为暂时硬度与永久硬度两种，暂时硬度是由碳酸氢钙和碳酸氢镁引起的；永久硬度是由钙和镁的氯化物、硫酸盐引起的。暂时硬度的水可用煮沸法软化：

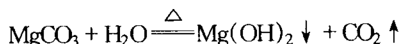


$Ca(HCO_3)_2 \xlongequal{\triangle} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$



$Mg(HCO_3)_2 \xlongequal{\triangle} MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$

继续煮沸，$MgCO_3$水解生成溶解度更小的$Mg(OH)_2$

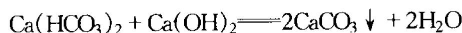


$MgCO_3 + H_2O \xlongequal{\triangle} Mg(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$

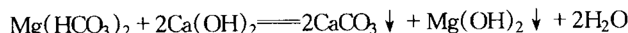
永久硬度的水一般用离子交换法软化。过去曾用石灰纯碱法，有关反应式为：



$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow \qquad Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$



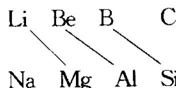
$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$



$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + Mg(OH)_2\downarrow + 2H_2O$

6 对角线规则

在s区和p区元素中，除了同族元素的性质相似外，还有一些元素及其化合物的性质呈现出“对角线”相似性。所谓对角线相似即ⅠA族的Li与ⅡA族的Mg，ⅡA族的Be与ⅢA族的Al，ⅢA族的B与ⅣA族的Si这三对元素在周期表中处于对角线位置：



相应的两元素及其化合物的性质有许多相似之处。这种相似性称为对角线规则。这里主要讨论前两对金属元素的相似性。

(1)锂与镁的相似性

锂、镁在过量的氧气中燃烧时并不生成过氧化物，而生成正常氧化物。锂和镁都能与氮直接化合而生成氮化物，与水反应均较缓慢。锂和镁的氢氧化物都是

中强碱，溶解度都不大，在加热时可分别分解为 Li_2O 和 MgO。锂和镁的某些盐类如氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶于水。它们的碳酸盐在加热下均能分解为相应的氧化物和二氧化碳。锂、镁的氯化物均能溶于有机溶剂中，表现出共价特征。

(2)铍与铝的相似性

铍、铝都是两性金属，既能溶于酸，也能溶于强碱。金属铍和铝都能被冷的浓硝酸钝化。铍和铝的氧化物均是熔点高、硬度大的物质。铍和铝的氢氧化物 $Be(OH)_2$ 和 $AL(OH)_3$ 都是两性氢氧化物，而且都难溶于水。铍和铝的氟化物都能与碱金属的氟化物形成配合物，如 $Na_2[BeF_4]$、$Na_3[AlF_6]$。它们的氯化物、溴化物、碘化物都易溶于水，氯化物都是共价型化合物，易升华，易聚合，易溶于有机溶剂。

对角线规则是从有关元素及其化合物的许多性质中总结出来的经验规律。对此可以用离子极化的观点加以粗略地说明。同一周期最外层电子构型相同的金属离子，从左至右随离子电荷数的增加而引起极化作用的增强。同一族电荷数相同的金属离子，自上而下随离子半径的增大而使得极化作用减弱。因此，处于周期表中左上右下对角线位置上的邻近两个元素，由于电荷数和半径的影响恰好相反，它们的离子极化作用比较相近，从而使它们的化学性质有许多相似之处。

几种重要物质的工业制法

A. Na_2CO_3 的工业制法

(1)氨碱法——索尔维法

①反应原理

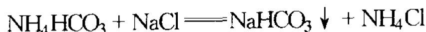
a. 将氨气通入食盐水制得饱和的氨化盐水；

b. 在加压条件下通入 CO_2，发生如下反应：



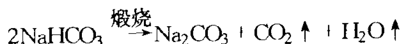
$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4HCO_3$$

所生成的 NH_4HCO_3 与溶液中原有的 NaCl 发生复分解反应：



$$NH_4HCO_3 + NaCl \longrightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

c. 将生成的 $NaHCO_3$ 晶体煅烧得产品纯碱：

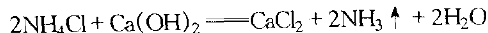


$$2NaHCO_3 \xrightarrow{煅烧} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

产生的 CO_2 可循环使用。

d. 氨的回收

母液中的 NH_4Cl 加入 $Ca(OH)_2$ 可回收 NH_3，NH_3 可循环使用。



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

②氨碱法的优缺点

a. 优点

ⅰ)原料廉价易得。

ⅱ)生产过程连续,易于机械化,大规模生产。

ⅲ)产品质量好。

b.缺点

ⅰ)食盐利用率低,不超过70%。

ⅱ)产品能耗大,成本高。

ⅲ)每吨纯碱有$10m^3$的废渣,废液,污染环境。

ⅳ)产生大量的副产物$CaCl_2$,用途不大,难于处理。

(2)联合制碱法——侯氏制碱法

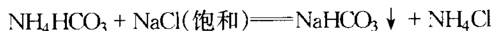
①反应原理



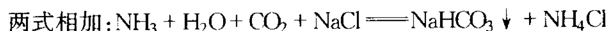
侯氏法原理与氨碱法基本相同。不同之处是如何从碳酸化母液中分离出NH_4Cl晶体。他根据常温时NH_4Cl的溶解度比NaCl大,但在低温时NH_4Cl的溶解度比NaCl小的原理,在5℃—10℃时,向沉淀$NaHCO_3$后的母液中加入食盐粉末,由于同离子效应,使本不易结晶的NH_4Cl析出晶体,避免了大量$CaCl_2$的产生,NaCl的利用率提高到96%。



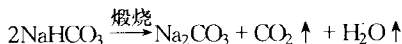
$NH_3 + CO_2 + H_2O \xlongequal{} NH_4HCO_3$



$NH_4HCO_3 + NaCl(饱和) \xlongequal{} NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$



两式相加:$NH_3 + H_2O + CO_2 + NaCl \xlongequal{} NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$



$2NaHCO_3 \xrightarrow{煅烧} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$

②联碱法的优缺点

a.优点

ⅰ)食盐利用率高,达到96%。

ⅱ)可得纯碱和氯化铵两种产品。

ⅲ)能耗成本比氨碱法低

ⅳ)无废渣、废液,避免了$CaCl_2$的产生。

b.缺点

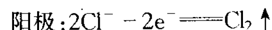
ⅰ)系统母液封闭循环,母液平衡难度高。

ⅱ)受合成氨生产影响较大。

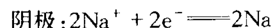
B.钠的工业制法

主要采用电解熔融NaCl和$CaCl_2$的混和盐(约40% NaCl,60% $CaCl_2$)

一般电解槽的温度为850K左右,电解时发生如下电极反应:



阳极:$2Cl^- - 2e^- \xlongequal{} Cl_2\uparrow$



阴极:$2Na^+ + 2e^- \xlongequal{} 2Na$



总反应:$2NaCl \xlongequal{电解} 2Na + Cl_2\uparrow$

这样得到的金属钠约含1%的钙。

注意：不能采用直接电解熔融 NaCl 的方法。因为直接电解 NaCl，不仅需要高温，浪费能源，而且电解出的液态钠既易挥发（NaCl 的熔点 1074K，Na 的熔点 370.96K），又易分散在熔融盐中难于分离。但加入 $CaCl_2$ 后，混和盐的熔点明显降低（混盐的熔点为 873K），这样防止了钠的挥发，并且由于熔融混合物的密度较金属钠大，液钠可以浮在上面，减少了金属钠的分散性。

C. 钾的工业制法

在金属钾的实际生产中，并不采用电解 KCl 熔融盐的方法。这是因为钾太容易溶解在熔化的 KCl 中，以致不能浮在电解槽的上部加以分离收集。同时，还因为钾在操作温度下迅速气化，增加了不安全因素。工业上采用热还原法，在 850℃以上用金属钠还原氯化钾得到金属钾：$Na(g) + KCl(l) = NaCl(l) + K(g)$

由于钾的沸点比钠的低，钾比钠更容易气化。随着钾蒸气的不断逸出，平衡不断向右移动，可以得到含少量钠的金属钾，再经过蒸馏可得到纯度为 99%～99.99%的钾（用类似的方法，在减压的情况下，于 750℃时用金属钙还原可以生产金属铷和铯）。

D. 钡盐的制备

生产钡盐的主要原料是重晶石（$BaSO_4$），由于重晶石难溶于水，故先将粉状重晶石与煤粉混合，然后在转炉中于 1173K～1473K 下进行还原焙烧，使难溶盐转化为易溶于水的化合物：$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO\uparrow$



$BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$

用水浸取焙烧产物，由于 BaS 水解而转化为可溶性的化合物进入溶液：



$2BaS + 2H_2O = Ba(HS)_2 + Ba(OH)_2$

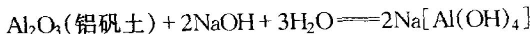
然后通入 CO_2 使溶液酸化，即得 $BaCO_3$：$Ba(HS)_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3\downarrow + 2H_2S$

二、p 区金属元素

❶ 铝

(1)金属铝的工业制法

工业上提取铝是以铝矾土矿为原料，在加压条件下碱溶得到四羟基合铝(Ⅲ)酸钠：



Al_2O_3(铝矾土) $+ 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$

经沉降、过滤后，在溶液中通入 CO_2 使生成氢氧化铝 $Al(OH)_3$ 沉淀：



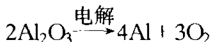
$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3(s) + Na_2CO_3 + H_2O$

过滤后将沉淀干燥、灼烧得到 Al_2O_3：



$2Al(OH)_3 \xlongequal{灼烧} Al_2O_3 + 3H_2O$

最后将 Al_2O_3 和冰晶石 Na_3AlF_6 的熔融液在 1300K 左右的高温下电解，在阴极上得到熔融的金属铝，纯度可达 99% 左右，放出后铸成铝锭。电解反应方程式如下：



$2Al_2O_3 \xrightarrow{电解} 4Al + 3O_2$

(2)氧化铝和氢氧化铝

氧化铝有多种晶型，其中两种主要的变体是 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3。在自然界中以结晶状态存在的 α-Al_2O_3 称为刚玉。刚玉熔点高、硬度仅次于金刚石。红宝石中含有 α-Al_2O_3 和少量铬的氧化物(Cr_2O_3)，蓝宝石中含有 α-Al_2O_3 和铁与钛的氧化物。α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 的晶体结构不同，它们的化学性质也不同。α-Al_2O_3 化学性质极不活泼，除溶于熔融的碱外，与所有试剂都不反应。γ-Al_2O_3 可溶于稀酸，也能溶于碱，又称为活性氧化铝。由于其比表面很大，所以用作吸附剂和催化剂载体。

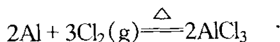
氢氧化铝是两性氢氧化物，它可以溶于酸生成 Al^{3+}，又可溶于过量的强碱生成 $[Al(OH)_4]^-$：$Al(OH)_3(s) + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

注意：铝酸盐溶液中实际上不存在 AlO_2^- 或 AlO_3^{3-}，这已为光谱实验所证明。另外，铝酸盐晶体里含有 $[Al(OH)_6]^{3-}$。有时用 AlO_2^- 和 AlO_3^{3-}，只是为了表达方便而采用的简写形式。

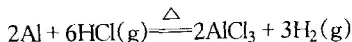
(3)铝的卤化物

卤化铝(AlX_3)中除 AlF_3 是离子型化合物外，其他均为共价型化合物；AlF_3 是白色难溶固体，而其他 AlX_3 均易溶于水。在 AlF_3 晶体中，Al 的配位数为 6，气态 AlF_3 是单分子的。

铝的卤化物中以 $AlCl_3$ 为最重要。由于铝盐溶液水解，所以在水溶液中不能制得无水 $AlCl_3$。在氯气或氯化氢气流中加热金属铝可得到无水 $AlCl_3$：

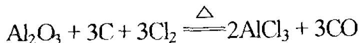


$2Al + 3Cl_2(g) \xlongequal{\triangle} 2AlCl_3$



$2Al + 6HCl(g) \xlongequal{\triangle} 2AlCl_3 + 3H_2(g)$

在红热的 Al_2O_3 及炭的混合物中通入氯气，也可制备无水 $AlCl_3$：

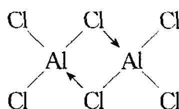


$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xlongequal{\triangle} 2AlCl_3 + 3CO$

常温下无水 $AlCl_3$ 是无色晶体，能溶于有机溶剂，在水中的溶解度也很大。无水 $AlCl_3$ 的水解反应非常激烈并放出大量的热，甚至在潮湿的空气中也因强烈的水解而发烟。无水 $AlCl_3$ 易挥发(可升华)。

在 $AlCl_3$ 分子中的铝原子是缺电子原子，因此 $AlCl_3$ 是典型的 Lewis 酸，表现出

强烈的加合作用倾向。在气态中两个 $AlCl_3$ 聚合为双聚分子 Al_2Cl_6，其结构如图所示：



Al_2Cl_6 的结构

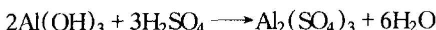
在 Al_2Cl_6 分子中，每个铝原子以 sp^3 杂化轨道与 4 个氯原子成键，呈四面体结构。2 个铝原子与两端的 4 个氯原子共处于同一平面，中间 2 个氯原子位于该平面的两侧，形成桥式结构，并与上述平面垂直。这 2 个氯原子各与 1 个铝原子形成一个 Cl→Al 配键。这是由 $AlCl_3$ 缺电子性所决定的。

溴化铝 $AlBr_3$，碘化铝 AlI_3 的性质与 $AlCl_3$ 类似，他们在气相时也是双聚分子，与 Al_2Cl_6 结构相似。

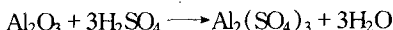
(4)铝的含氧酸盐

铝的含氧酸盐有硫酸铝、氯酸铝、高氯酸铝、硝酸铝等。

用浓硫酸溶解纯的氢氧化铝，或用硫酸直接处理铝矾土都可制得硫酸铝：



$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

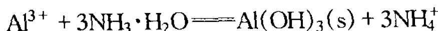


$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

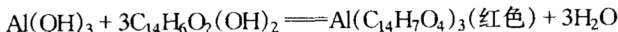
常温下从水溶液中析出的铝盐晶体为水合晶体，如 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 等。硫酸铝常易与碱金属 M^I(除 Li 以外)的硫酸盐结合成一类复盐，称为矾。矾的组成可以用通式 $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 来表示。例如：铝钾矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 就是通常用的明矾。如果 Al^{3+} 被半径与其相近的 Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{3+} 等离子所代替，则形成通式为 $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的矾，例如铬钾矾 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$。像铝钾矾和铬钾矾这样组成相似而晶体形状完全相同的物质称为类质同晶物质，相应的这种现象则叫做类质同晶现象。矾类大多都有类质同晶物质。

在 Al^{3+} 溶液中加入茜素$[C_{14}H_6O_2(OH)_2]$的氨溶液，生成红色沉淀。这一反应的灵敏度较高，故常用来鉴定 Al^{3+} 的存在。

反应方程式如下：



$$Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3(s) + 3NH_4^+$$



$$Al(OH)_3 + 3C_{14}H_6O_2(OH)_2 = Al(C_{14}H_7O_4)_3(\text{红色}) + 3H_2O$$

工业上最重要的铝盐是硫酸铝和明矾。他们在造纸工业上用作胶料，与树脂酸钠一同加入纸浆中使纤维粘合。明矾可用以净水，因为硫酸铝与水作用所得的氢氧化物具有很强的吸附性能。在印染工业上硫酸铝或明矾可用作媒染剂。泡

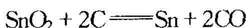
沫灭火器中装有 $Al_2(SO_4)_3$ 的饱和溶液。



锡和铅

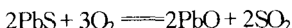
(1)锡和铅的制备

重要的锡矿是锡石，其主要成分为 SnO_2。铅主要以硫化物和碳酸盐的形式存在，例如，方铅矿 PbS、白铅矿 $PbCO_3$ 等。锡有三种同素异形体，即灰锡(α锡)、白锡(β锡)和脆锡。从锡石制备单质锡常用碳还原的方法：

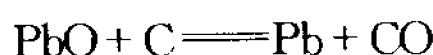


$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

从方铅矿制备单质铅是先将矿石焙烧转化为相应的氧化物，然后用碳还原得到铅：



$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$



$$PbO + C = Pb + CO$$

(2) 锡、铅的化合物

锡、铅都能形成氧化值为 +4 和 +2 的化合物。对于第ⅣA 族元素来说，从碳到锗，氧化值为 +4 的化合物比氧化值为 +2 的化合物稳定。锡仍保留着碳元素的这一规律性，因此，Sn(Ⅳ)比 Sn(Ⅱ)的化合物稳定。Sn(Ⅱ)的化合物有较强的还原性，它很容易被氧化为 Sn(Ⅳ)的化合物。而对铅来说，Pb(Ⅱ)则比 Pb(Ⅳ)的化合物稳定。Pb(Ⅳ)的化合物具有较强的氧化性，较容易还原为 Pb(Ⅱ)。Pb(Ⅳ)容易获得 2 个电子形成 $6s^2$ 构型的相对稳定的 Pb(Ⅱ)的化合物。

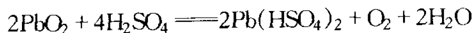
① 锡、铅的氧化物和氢氧化物

锡和铅都能形成化合价为 +2 和 +4 的氧化物及相应的氢氧化物。

氧化亚锡 SnO 呈黑色，可用热 Sn(Ⅱ)盐溶液与碳酸钠作用得到。氧化锡 SnO_2 呈白色，可用金属锡在空气中加热得到。

铅的氧化物有 PbO(黄色)，PbO_2(棕褐色)，Pb_2O_3(橙色)，Pb_3O_4(红色，又名铅丹)。PbO 偏碱性，PbO_2 偏酸性。

PbO_2 是一种很强的氧化剂。它在硫酸溶液中能释放出氧气：

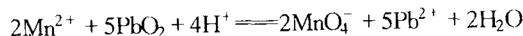


$$2PbO_2 + 4H_2SO_4 = 2Pb(HSO_4)_2 + O_2 + 2H_2O$$

在酸性溶液中 PbO_2 可以把 Cl^- 氧化为 Cl_2，还可以把 Mn^{2+} 氧化为紫红色的 MnO_4^-：

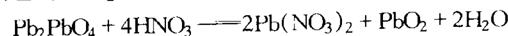


$$PbO_2 + 4HCl(浓) = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$



$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

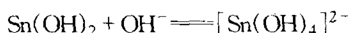
Pb_3O_4 可看作是原铅酸 H_4PbO_4 的铅(Ⅱ)盐 Pb_2PbO_4，它和稀硝酸共热时，析出褐色的 PbO_2：



$$Pb_2PbO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

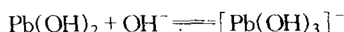
$Sn(OH)_2$和 $Pb(OH)_2$均为白色难溶物，加热 $Sn(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_2$ 分别得到 SnO 和 PbO。

$Sn(OH)_2$ 既能溶于酸生成 Sn^{2+}，又能溶于过量的 NaOH 溶液生成 $[Sn(OH)_4]^{2-}$（或 SnO_2^{2-}）：



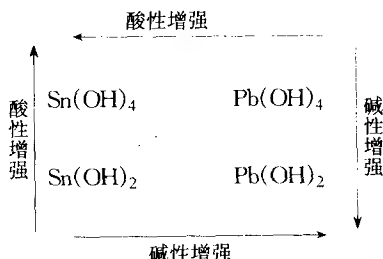
$$Sn(OH)_2 + OH^- = [Sn(OH)_4]^{2-}$$

$Pb(OH)_2$溶于硝酸或醋酸生成可溶性的铅盐溶液，$Pb(OH)_2$ 也能溶于过量的 NaOH 溶液生成 $[Pb(OH)_3]^-$：



$$Pb(OH)_2 + OH^- = [Pb(OH)_3]^-$$

锡、铅的氢氧化物都是两性的。它们的酸碱性递变规律如下：



酸性以 $Sn(OH)_4$ 为最显著，但它仍是一个很弱的酸；而碱性以 $Pb(OH)_2$ 为最显著，它在水中的悬浮液呈显著的碱性。

②锡、铅的盐

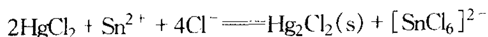
亚锡酸盐和氯化亚锡都具有较强的还原性。在碱性溶液中，$[Sn(OH)_4]^{2-}$ 能把 Bi^{3+} 还原为金属铋（粉末状的金属铋呈黑色）：



$$3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} 6OH^- = 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi$$

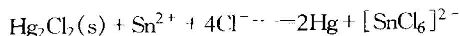
这一反应常用来鉴定溶液中 Bi^{3+} 的存在。在酸性溶液中，Sn^{2+} 能把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}。

$SnCl_2$ 是重要的还原剂，能将 $HgCl_2$ 还原为白色的氯化亚汞 Hg_2Cl_2 沉淀：



$$2HgCl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- = Hg_2Cl_2(s) + [SnCl_6]^{2-}$$

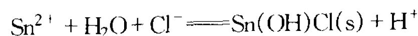
过量的 $SnCl_2$ 还能将 Hg_2Cl_2 还原为单质汞（这种情况下汞为黑色）：



$$Hg_2Cl_2(s) + Sn^{2+} + 4Cl^- = 2Hg + [SnCl_6]^{2-}$$

上述反应可用来鉴定溶液中的 Sn^{2+}，也可以用来鉴定 Hg(Ⅱ)盐。

$SnCl_2$ 水解生成白色的 Sn(OH)Cl 沉淀（如何配制 $SnCl_2$ 溶液？）：



$$Sn^{2+} + H_2O + Cl^- = Sn(OH)Cl(s) + H^+$$

Sn(Ⅳ)和 Pb(Ⅳ)的盐在水溶液中也发生强烈的水解。例如，$SnCl_4$ 在潮湿的空气中因水解而发烟。$PbCl_4$ 也有类似的水解（注：$PbCl_4$ 本身不稳定，只在低温时

存在，常温即分解为 $PbCl_2$ 和 Cl_2）。

可溶性的铅盐有 $Pb(NO_3)_2$ 和 $Pb(Ac)_2$，$Pb(Ac)_2$ 是弱电解质。可溶性铅盐都是有毒的。

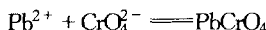
绝大多数 Pb(Ⅱ)的化合物是难溶于水的。$PbCl_2$ 在冷水中溶解度小，但易溶于热水中。$PbCl_2$ 溶于盐酸溶液：



$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4]$$

$PbSO_4$ 能溶于浓硫酸生成 $Pb(HSO_4)_2$，也能溶于醋酸铵溶液生成 $Pb(Ac)_2$。

Pb^{2+} 与 CrO_4^{2-} 反应生成黄色的 $PbCrO_4$ 沉淀(俗称铬黄)：



$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$$

这一反应常用来鉴定 Pb^{2+}，也可用来鉴定 CrO_4^{2-}。

$PbCrO_4$ 可溶于过量的碱生成 $[Pb(OH)_3]^-$：



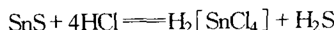
$$PbCrO_4 + 3OH^- = [Pb(OH)_3]^- + CrO_4^{2-}$$

利用这一性质可以将 $PbCrO_4$ 与其他黄色的铬酸盐（如 $BaCrO_4$）沉淀区别开来。

③锡、铅的硫化物

锡、铅的硫化物有 SnS，SnS_2 和 PbS。在含有 Sn^{2+}，Pb^{2+} 的溶液中通入 H_2S 时，分别生成棕色的 SnS 和黑色的 PbS 沉淀；在 $SnCl_4$ 的盐酸溶液中通入 H_2S 则生成黄色的 SnS_2 沉淀。

SnS，PbS 和 SnS_2 均不溶于水和稀酸。它们与浓盐酸作用因生成配合物而溶解：

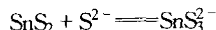


$$SnS + 4HCl = H_2[SnCl_4] + H_2S$$



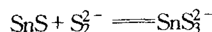
$$SnS_2 + 6HCl(浓) \rightarrow H_2[SnCl_6] + 2H_2S$$

SnS_2 能溶于 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 溶液中生成硫代锡酸盐：



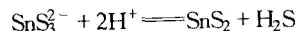
$$SnS_2 + S^{2-} = SnS_3^{2-}$$

SnS，PbS 不溶于 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 溶液，但 SnS 能溶于多硫化物(S_x^{2-})，如：



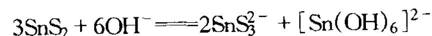
$$SnS + S_2^{2-} = SnS_3^{2-}$$

硫代锡酸盐不稳定，遇酸分解为 SnS_2 和 H_2S：



$$SnS_3^{2-} + 2H^+ = SnS_2 + H_2S$$

SnS_2 能和碱作用，生成硫代锡酸盐和锡酸盐：



$$3SnS_2 + 6OH^- = 2SnS_3^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

而低氧化值的 SnS 和 PbS 则不溶于碱。

(注：$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$)



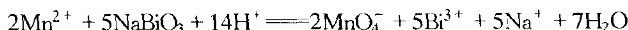
铋

Bi_2O_3是黄色粉末，属于碱性氧化物，难溶于水，溶于酸生成相应的铋盐。

Bi(Ⅲ)盐易水解，生成沉淀，如：$BiCl_3 + H_2O \longrightarrow BiOCl\downarrow + 2HCl$

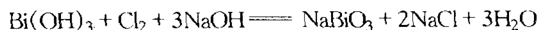
（注意：产物中的 BiOCl 称为氯化氧铋，而不是次氯酸盐。）

铋酸钠 $NaBiO_3$ 微溶于水，是强氧化剂，在酸性溶液（加 HNO_3）中可以将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-（该反应可用于鉴定 Mn^{2+}）：



$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

在碱性条件下，用强氧化剂可将 Bi(Ⅲ)氧化：

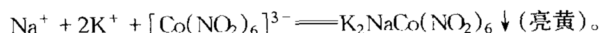


$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH \longrightarrow NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$$



典型例题解析

例1 在 K^+、Na^+ 盐中，只有少数是微溶于水的，这些微溶于水的盐可用来鉴定 K^+、Na^+。如鉴定 K^+ 可用亚硝酸钴钠$[Na_3Co(NO_2)_6]$：



$Na^+ + 2K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow K_2NaCo(NO_2)_6\downarrow$（亮黄）。

下列哪些离子的大量存在会干扰 K^+ 的鉴定？（　　）

A. H^+　　B. OH^-　　C. Cl^-　　D. Na^+

解析　$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 离子在溶液中存在离解平衡。在强酸性环境中 H^+ 将与 NO_2^- 结合生成亚硝酸（弱酸），对$[Co(NO_2)_6]^{3-}$离子产生破坏作用；在强碱性环境中 OH^- 会与 Co^{3+} 反应生成沉淀，同样对$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 离子产生破坏作用，使鉴定无法进行。故应选择 A、B。

答案　A、B

例2 已知有关物质的熔沸点数据如下表：

	MgO	Al_2O_3	$MgCl_2$	$AlCl_3$
熔点/℃	2853	2072	714	190(2.5×10^5Pa)
沸点/℃	3600	2980	1412	182.7

请参考上述数据回答下列问题：

工业上常用电解熔融 $MgCl_2$的方法生产金属镁，用电解 Al_2O_3与冰晶石熔融混合物的方法生产铝。为什么不用电解 MgO 的方法生产金属镁，也不用电解 $AlCl_3$的方法生产铝？

解析　从表中有关物质熔沸点数据可以看出，$AlCl_3$是共价化合物，Al_2O_3、

MgO、$MgCl_2$均属于离子化合物，而共价化合物在熔融状态下是不电离的，不能导电；离子化合物在熔融状态下可以电离并导电，但Al_2O_3、MgO的熔点太高，熔化它们需要消耗太多的能量，所以不用电解MgO的方法生产金属镁；在电解Al_2O_3时要加入冰晶石，其中冰晶石的作用是作熔剂，从而降低Al_2O_3的熔点，使其在1000℃左右发生熔化。

答案 $AlCl_3$是共价化合物，熔融不导电，且易升华；而Al_2O_3属于离子化合物，故用电解Al_2O_3与冰晶石熔融混合物的方法制取铝。MgO、$MgCl_2$均为离子化合物，但MgO的熔点太高，故用电解$MgCl_2$的方法生产金属镁。

例3 我国规定饮用水的硬度不能超过25度。硬度的表示方法是：将水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}都看作Ca^{2+}，并将其质量折算成CaO的质量，通常把1升水中含有10mg CaO称为1度。水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}可用一定浓度的Y溶液进行滴定，Y跟Ca^{2+}和Mg^{2+}都以等物质的量完全反应。

(1)现取某地区的地下水样品25.0mL，用0.01mol/L Y溶液滴定，完全反应后消耗Y溶液15.0mL。试计算该地下水的硬度，并判断是否符合饮用水标准。

(2)如果每次分析时取的水样都是25.0mL，为了便于计算，要求每消耗0.50mL Y溶液相当于水的硬度为1度。则Y溶液的物质的量浓度是多少？

解析 $n(Y)=n(Ca^{2+})+n(Mg^{2+})$，将Y物质的量代入公式：水的硬度 $=[n(Ca^{2+})+n(Mg^{2+})]\times 5600/V(水)$即可。若设Y溶液的物质的量浓度为$x$ mol/L，将$0.50\times10^{-3}\times x$代入公式，可求出x的值。

答案 (1)地下水硬度$=\dfrac{0.01\text{mol/L}\times15.0\times10^{-3}\text{L}}{25.0\times10^{-3}\text{L}}\times5600=33.6$(度)，不符合饮用水标准

(2)设Y溶液的物质的量浓度为x mol/L，则有

$$\frac{x\text{mol/L}\times0.50\times10^{-3}\text{L}}{25.0\times10^{-3}\text{L}}\times5600=1，解得\quad x=0.0089\ \text{mol/L}$$

例4 制取镁有一次电解法与二次电解法：

(1)一次电解：铁锅中溶有氯化镁与氯化钾，石墨为阳极，铁锅为阴极。在700℃下电解，生成的镁(熔点为647℃)浮在电解质表面，电解是在惰性气氛保护下进行的。

①为什么要在惰性气氛下电解？

②电解时电流效率不高的原因何在？

(2)二次电解：电解质同上，石墨为阳极，铅(熔点为323℃)为阴极沉于电解

槽底。电解得铅镁合金，取出冷却后，以它为阳极进行第二次电解，电解质仍为氯化镁与氯化钾，以镁为阴极，在低于 650℃ 的条件下电解，在阴极得到镁，与一次电解相比，电流效率明显提高，原因何在？

解析 本题可采用比较求异的思维方法。本题虽然涉及的都是制备镁的电解方法，但实验条件有所不同，一次电解法在 700℃ 温度下电解使熔化的 Mg 浮在表面，虽有惰性气体隔绝空气，但电解生成的 Cl_2 又会将 Mg 氧化。而二次电解法中，第一阶段铅镁形成了合金，沉于槽底，故无一次电解时的消耗，第二阶段电解已无 Cl_2 之影响。

答案 (1)①隔绝空气，防止高温下的 Mg 被 O_2 氧化；②电解时电流效率不高是由于电解生成的 Mg 浮在电解质表面，与 Cl_2 反应重新生成了 $MgCl_2$。

(2)二次电解法电流效率较高是由于两个原因所致：①第一阶段电解时，生成的 Mg 与 Pb 形成了合金沉于槽底，避免了与 Cl_2 反应；②第二阶段电解时，阳极：$Mg - 2e^- = Mg^{2+}$，阴极：$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$，此时已再无 Cl_2 干扰之虑。

例5 将一种银白色金属 A 与过量的 Cl_2 反应，得到一种无色液体 B；B 与足量的 A 反应可得到 C。配制 C 的水溶液时，先将固体 C 溶于少量浓 HCl，再加水稀释。C 与 $HgCl_2$ 的反应很灵敏，常用于检验 Hg^{2+} 的存在。已知往 50ml 0.10mol·L^{-1} 新配的 C 溶液中加入过量 $HgCl_2$ 溶液，可得到 2.36g 白色丝状氯化物沉淀以及 B 的水溶液。B、C 中 A 的质量分数分别为 45.6%、62.6%。

(1)写出 A、B、C 的化学式以及 C 与 $HgCl_2$ 反应的化学方程式。

(2)给出推理过程。

(3)配制 C 的水溶液时为何先将 C 溶于浓 HCl，再加水稀释？

解析 首先判断白色丝状沉淀为 Hg_2Cl_2

$$n_{Hg_2Cl_2} = \frac{2.36g}{472.1g} = 0.0050mol$$

$$n_C = 0.050L \times 0.10mol/L = 0.0050mol$$

因为每生成 1mol Hg_2Cl_2，Hg 将得到 2mol 电子，所以由 C 生成 B，每 mol C 失去 2mol 电子。

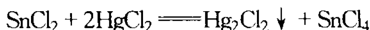
设 C 为 ACl_n，则 B 为 ACl_{n+2}，设 A 的相对原子质量为 M，则有：

$$\frac{M}{M + 35.45n} = 62.6\% \qquad \frac{M}{M + 35.45 \times (n+2)} = 45.6\%$$

$$\Rightarrow M = 118.6 \qquad n = 2$$

所以 A 为 Sn，B 为 $SnCl_4$，C 为 $SnCl_2$，其他问题可迎刃而解。

答案 (1)A、Sn　B、$SnCl_4$　C、$SnCl_2$



$SnCl_2 + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$

(2)略

(3)因为 $SnCl_2$溶于水极易水解，且水解产物加酸难溶解。

例6 生产高纯度氢氧化钠的离子交换膜电解槽，采用阳离子交换膜把阴极室和阳极室隔开，阳离子交换膜“只”允许阳离子通过，原料食盐水加入阳极区，未反应完的食盐水从阳极区取出经精制后送回阳极室；从外部加水到阴极室以调节生成的烧碱液浓度并取出。和隔膜法相比，离子交换膜电解槽有以下特点：

(1) 得到高纯度的固体烧碱(含杂质 NaCl 0.1%以下，$NaClO_3$极微量；隔膜法产品含上列杂质量分别为 1.0%—1.2%和 0.1%—0.3%)。

(2)得高浓度的烧碱液(含 NaOH 35%—48%；隔膜法产品含 NaOH 约10%)，大大降低了用于蒸发浓缩的能量消耗。

(3)要求高浓度的原料食盐水中所含钙、镁等金属离子的总量控制在 0.1ppm以下。

请根据食盐水电解的两极反应和副反应、离子迁移和放电及上述两种膜(交换膜和隔膜)的性能，简单说明离子交换膜电解槽具有上述特点的原因。

解析 题目以电解食盐水制取烧碱为题材(我们学习过隔膜法电解食盐水制烧碱的原理)，介绍了离子交换膜的性能，简述了离子交换膜电解槽的特点，要求根据两极反应、副反应、离子迁移、膜的性能对具有这些特点的原因进行解释，这就为我们提供了分析问题的思路。

(1)对产品纯度的分析。离子膜法和隔膜法比较，其相同特点有：①原料食盐水都从阳极区加入。②两极反应相同。



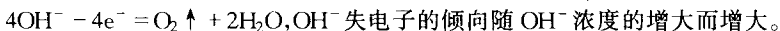
阳极：$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$　阴极：$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$

③NaOH 都在阴极区生成。(这是因为 H_+ 在阴极上获得电子，放出 H_2，破坏了阴极附近水的电离平衡，促进水不断电离出 H^+ 和 OH^-，结果溶液中 OH^- 数目不断增多。)

离子膜法和隔膜法的不同点是：膜的性能不同。隔膜虽能阻止气体分子通过，但不能阻止离子穿过，因此，阳极区原料食盐水中的 Cl^- 可穿过隔膜进入阴极区，故产品中 NaCl 含量高；阴极区生成的 OH^- 也可穿过隔膜进入阳极区，与阳极生成的 Cl_2发生下列反应：$3Cl_2 + 6NaOH(热) = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$。

生成的 ClO_3^- 又可透过隔膜进入阴极区，故产品中 $NaClO_3$含量较多。而离子交换膜对通过的离子具有选择性：只允许阳离子通过，Cl^-、OH^- 等阴离子较难通过离子膜，因此产品的纯度大大提高。

(2)对产品浓度的分析。电解时阳极上发生的副反应主要是：



$4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$，$OH^-$失电子的倾向随$OH^-$浓度的增大而增大。由于$OH^-$能透过隔膜从阴极区顺利到达阳极区，为了减少副反应，因此隔膜法产品中NaOH的质量分数控制在10%左右。因为OH^-很难穿过离子膜，因此用离子膜法生产烧碱不必控制OH^-的离子浓度，可以得到高浓度的NaOH产品。

(3)对控制原料食盐水中Ca^{2+}、Mg^{2+}总含量的分析。两种膜都能允许阳离子穿过，由于离子膜法阴极区NaOH的浓度较高，更容易与微量的Mg^{2+}、Ca^{2+}发生离子反应而生成沉淀物，造成膜的堵塞，因此，离子膜法对原料食盐水中Ca^{2+}、Mg^{2+}总含量要求控制得更小。

答案 (1)①NaCl杂质：阳极区原料盐水中的Cl^-较难通过离子交换膜，因此烧碱产品中NaCl杂质少；隔膜法中未反应的Cl^-可顺利通过膜到阳极室，所以烧碱产品中含NaCl较多。

②$NaClO_3$杂质：隔膜法阳极室中生成的Cl_2与阴极室透过隔膜到达阳极室的OH^-发生下列反应：$3Cl_2 + 6OH^- = ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$，而离子膜法中$OH^-$很难透过膜。

(2)在离子膜法中，从阴极室取出烧碱液浓度随电解进行而增大，并加水调节浓度；隔膜法中阴极液是NaOH和NaCl混合液，过度电解会使副反应加剧，因此电解到含NaOH约10%时(此时含NaCl 15%)取出，蒸发浓缩。

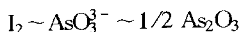
(3)不仅Na^+能通过阳离子交换膜，Ca^{2+}、Mg^{2+}等金属离子也能通过。当Ca^{2+}、Mg^{2+}通过膜到达阴极室时与OH^-形成难溶化合物，造成堵塞，影响膜性能的发挥。

例7 我国南方某省发生过一起严重的砒霜泄漏事件。砒霜是三氧化二砷(As_2O_3)的俗名，剧毒。有关方面采用石灰中和等措施，使被污染的河水含砷量降低到国家允许的标准内，消除了这一事件所造成的危害。测定砷是利用下述反应：$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$

这一反应是可逆的，控制溶液的酸碱性，可以测定不同价态的(+3或+5)砷。

今有一试样，含As_2O_3与As_2O_5及其他对测定没有影响的杂质。将此试样用NaOH溶液溶解后，在中性溶液中用0.02500mol/L的I_2—KI溶液滴定，用去20.00mL。滴定完毕后，使溶液呈酸性，加入过量的KI。由此析出的碘又用0.1500mol/L的$Na_2S_2O_3$溶液滴定，用去30.00mL。试计算试样中As_2O_3与As_2O_5的质量。(已知：$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$)

解析 $n(I_2) = 0.02000L \times 0.02500mol/L = 0.0005000mol$

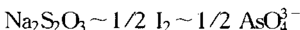


$I_2 \sim AsO_3^{3-} \sim 1/2\ As_2O_3$

$n(As_2O_3)=0.5\times0.0005000mol=0.0002500mol$

$m(As_2O_3)=0.0002500mol\times198g/mol=0.0495g$

$n(Na_2S_2O_3)=0.03000L\times0.1500mol/L=0.004500mol$



$Na_2S_2O_3\sim1/2\ I_2\sim1/2\ AsO_4^{3-}$

$n(AsO_4^{3-})=0.5\times0.004500mol=0.002250mol$

$n(As_2O_5)=0.5\times(0.002250mol-0.0005000mol)=0.000875mol$

$m(As_2O_5)=0.000875mol\times230g/mol=0.201g$

答案 试样中 As_2O_5为 0.201g ，As_2O_3为 0.0495g。

例8 金属铝易与空气中的氧气发生反应生成一层氧化膜，使铝件有耐腐蚀性，但此时的氧化膜很薄，易被擦破坏。为了增厚氧化膜，人们常将铝和铝的合金作进一步的氧化处理。电化学氧化法是将铝件和另一种材料做电极，在特定的电解液中通电电解，在铝和电解液的接触面上形成一层 $Al(OH)_3$薄膜，薄膜的某些部位存在着小孔，电流从小孔通过并产生热量，从而生成一层较厚的氧化膜。

阅读上述内容，回答下列问题：

(1)铝件在电解增厚氧化膜的过程中做阴极还是阳极？

(2)简述氧化膜的形成过程，写出铝件所发生的电极反应以及形成氧化膜的化学反应方程式。

(3)在铝件氧化膜的增厚过程中，电路中的电流强度会怎样变化？要进一步增厚，电压是升高还是降低？为什么？

解析 本题以电解形成氧化膜防止金属铝的腐蚀为背景材料，涉及到铝的化合物、电解、稳恒电流等知识，是一物理和化学知识相结合的理科综合题。

(1)Al_2O_3是由单质铝失去电子后生成的，所以铝件应做阳极。

(2)发生的电极反应为：$Al+3OH^- - 3e^- = Al(OH)_3$，生成的 $Al(OH)_3$疏松地覆盖在铝件地表面，使电阻增大，温度升高。$Al(OH)_3$分解生成 Al_2O_3，反应方程式为：$2Al(OH)_3 = Al_2O_3+3H_2O$，生成的 Al_2O_3沉积在铝件表面，逐渐增厚。

(3)由于 Al_2O_3不导电，且在铝件的表面沉积得较紧密，使铝件(绝缘性增加)与电解液的导电能力减小，即电流强度逐渐下降甚至为零，使增厚过程可能停止。据 $I=U/R$ 可知，要使 I 达到一定值，必须使电压随电阻 R 的增大逐渐增大，所以电解过程中电压应逐渐升高，才能使氧化膜增厚到一定程度。

答案 略。

例9 碱式氯化铝$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$，$1\leqslant n\leqslant6$，$m\leqslant10$，是一种比硫酸铝效果高的净水药剂，它是一种可溶解于水的高相对分子质量的无机聚合物。以下是

用煤矸石(主要含氧化铝、二氧化硅及少量铁的氧化物)为原料生产碱式氯化铝(商业代号 BAC)过程中遇到的情况:

(1)在反应器内加入浓度为16%的硫酸和浓度为16%盐酸,不停搅拌中再加入经过焙烧后的煤矸石粉,反应器上部有一条长管子作为反应时反应器内气体的排放管。加热反应器至沸腾(102℃)并保持沸腾。以精密 pH 试纸在排气管口上方检查排出气体的 pH 值,此时为 $pH<2.0$,14min 后,$pH=2.5$,30min 后,$pH<3.5$,75min 后,$pH=3.5$。试解释排气管中放出的气体 pH 变化的原因。如果把排气管加长一倍,排出气体的 pH 有无变化 ? 为什么?

(2)观察反应器内溶液的颜色(取上层清液观察),在沸腾后 1h 内,溶液逐渐呈黄绿色,以后逐渐变为淡棕黄色,1.5h 后呈棕红色,解释导致颜色变化的原因。

(3)上述反应结束后,冷却、过滤弃渣,然后在加热至<100℃并不断搅拌的条件下,向溶液中慢慢地添加 $Ca(OH)_2$ 至适量,此时生成大量沉淀,这是什么物质?来源是什么?

(4)过滤上述溶液,弃渣,得到澄清的 BAC 稀溶液。加热蒸发浓缩,溶液又产生白色细晶状沉淀.经化验分析,知此沉淀不是 BAC 固体,也不是 $AlCl_3$ 晶体或 $Al(OH)_3$。问这是什么物质? 为什么此时会沉淀析出?

解析 (1)由盐酸受热蒸发出氯化氢气体所致,随着反应的进行,盐酸逐渐与煤矸石中的物质反应而被消耗,因此排气的 pH 值从小逐渐变大。如果排气管加长一倍,意味着排气被冷却的程度更高,HCl 更多被冷凝回流,故排气的 pH 值有所增大。

(2)煤矸石中的铁的氧化物有 Fe_2O_3 和 FeO,与酸反应首先生成较多的是二价铁盐,故呈黄绿色;由于 Fe_2O_3 逐渐溶出,加之 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+},致使溶液中的 Fe^{2+} 浓度逐渐降低,Fe^{3+} 浓度升高,颜色呈所述变化。

(3)沉淀物是水合硫酸钙,它来源于 $Ca(OH)_2$ 与硫酸铝的反应。

(4)沉淀物是水合硫酸钙(或硫酸钙),由于硫酸钙是微溶的,在稀 BAC 溶液中达到饱和,浓缩蒸发过程中变为过饱和,故形成细晶状沉淀析出。

答案 略。



知识迁移和能力形成

1. 红色信号弹中装有镁粉、$Sr(NO_3)_2$ 及胶。其中镁粉的作用是________,$Sr(NO_3)_2$ 的作用是________,胶的作用是________。
2. 生产镁的最好方法是电解熔融卤化物混合物(如 $MgCl_2+CaCl_2+NaCl$),其中电正性最小的镁沉积于阴极。$MgCl_2$ 可在 2573K 时于 MgO 和 C 的混合物上通

Cl_2来制备。其中 MgO 取自煅烧白云石（$CaCO_3 \cdot MgCO_3$）写出这两个反应的化学方程式：________________，________________。如果用海水制取镁，先往海水中加熟石灰，析出 $Mg(OH)_2$，过滤后用盐酸处理，蒸发溶液得$MgCl_2 \cdot 6H_2O$晶体，随后在______________的条件下脱水，得无水氯化镁，再电解。若用制得的镁气化后冷凝以制备镁粉，则应在______气中冷却。（从 N_2、CO_2、H_2中选择）。

3. 钾要比钠活泼，但可以通过下述反应制备金属钾，请解释原因并分析由此制备金属钾是否切实可行。



$$Na + KCl \xlongequal{高温熔融} NaCl + K$$

4. 一固体化合物 A，加热时剧烈分解成白色固体 B 和无色气体 C，C 不溶于水，但可使镁条在 C 中燃烧生成白色固体 D，D 与水反应生成白色固体 E 和碱性气体 F；B 为单质，其二价化合物有明显还原性，二价氢氧化物有两性，同时 B 也是各类制造业中不可缺少的原料之一。请写出 A、B、C、D、E、F 的化学式。

A. __________　　B. __________　　C. __________

D. __________　　E. __________　　F. __________

5. 1863 年本生把碳酸铷与炭黑在 1000℃以上的高温下焙烧，首次制得了金属铷。泰纳尔与盖·吕萨克把碳酸钠或苛性钠和铁的混合物在 1600℃以下进行焙烧，分离出了金属钠。制取金属钾的现代方法之一是用钠将钾从它的氯化物中置换出来。

(1)写出所有的化学方程式。

(2)这些反应与这些金属在标准电极电位中的位置或与你所知道的关于元素的相对化学活动性的事实是否矛盾？解释你的答案。

(3)工业上在怎样的条件下和利用怎样的设备来实现最后一种反应？

(4)提出制取金属钡的方法。

6. 某厂得知市场紧缺无水 $MgCl_2$，而工厂仓库内存有大量的 MgO、NH_4Cl、MnO_2、盐酸和炭。于是技术科设计了两种制造工艺，进行试产后，投入生产，使工厂扭亏为盈。试问：

(1)技术科设计的制备工艺是哪两种？（用反应方程式标明流程。但请注意，用 MgO 加盐酸，生成 $MgCl_2$溶液，蒸发析出晶体为 $MgCl_2 \cdot 3H_2O$，加热脱结晶水时会发生水解现象。）

(2)评估两种工艺的经济效益。

7. 以 BaS 为原料制备 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 的过程是：BaS 与 HCl 反应，所得溶液在 70～90℃时与过量的 NaOH 溶液作用，除杂、冷却后得到 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 晶体。

据最新报道，生产效率高、成本低的制 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 晶体的新方法是使 BaS 与 CuO 反应…

(1)新方法的反应方程式为：________________

(2)简述新方法生产效率高、成本低的原因。

8. 现有一白色含某金属元素化合物 A，溶于水产生白色沉淀 B，B 可溶于浓 HCl。若将固体 A 溶于稀硝酸中，得无色溶液 C。将 $AgNO_3$ 溶液加入溶液 C 中，析出白色沉淀 D。D 溶于氨水得溶液 H，酸化溶液 H，又产生白色沉淀 D。

少量溶液 C 加入 $HgCl_2$ 溶液得白色沉淀 E，继续加入溶液 C，沉淀逐渐变灰，最后变成黑色沉淀 F。

已知化合物 A 中金属元素的质量分数为 62.57%。

试确定 A，B，C，D，E，F 各表示什么物质。

9. 将质量为 3.0000g 的金黄色粉末试样置于过量的浓硝酸中，并加热 1h，溶解粉末消耗了 16.940g 的 63.0% 硝酸。反应过程中放出棕色气体，形成淡蓝色溶液和白色沉淀。将沉淀滤去，得到的滤液用碱中和后分为两等份。当第一份用过量硫酸处理后析出白色沉淀 0.0440g，此沉淀浸于硫化钾浓溶液时变黑。将过量的硫化钾溶液倾入第二份滤液，析出黑色沉淀 1.8410g。

(1)试确定原物质的定性及定量组成。

(2)试写出所进行反应的方程式。

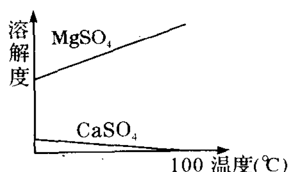
10. A 是最高价氧化物的水合物，其成酸元素 X 位于ⅥA 族，在 A 中的质量分数为 54.5%。A 的浓溶液与金属 B 反应，可得 C 和 X 的氧化物 D。已知金属 B 在 C 中呈 +3 价，87.0g A 与足量的 B 反应，最终可生成 82.3g C。若将 A 和 B 在盐酸介质中反应，可生成 D 和 E。已知 E 中阴离子呈平面正方形，B 位于正方形中心。

(1)写出 A—E 的化学式：A ________；B ________；C ________；D ________；E ________。

(2)写出 $A+B\rightarrow C+D$；$A+B+HCl\rightarrow D+E$ 的化学方程式。

(3) $A+B+HCl\rightarrow D+E$ 反应中，可能会有一种气体单质产生，该单质是什么？为什么？

11. $MgSO_4\cdot 7H_2O$ 可用于造纸、纺织、陶瓷、油漆工业，也可在医药上用作泻盐。它可以由某种工业废渣中提炼，该工业废渣主要成分是 $MgCO_3$，另外还有 $CaCO_3$、B_2O_3、SiO_2 等杂质。试设计从此废渣中提取 $MgSO_4\cdot 7H_2O$ 的实验。



（要求写出主要实验步骤）

$CaSO_4$和$MgSO_4$的溶解度与温度的关系如上图所示。

12. 有1.52g含两种固体单质的混合物（其中一种是二价金属）与过量盐酸反应，放出0.896L某种气体，反应后还余下0.56g不溶于酸的残渣。

在另一实验中，1.52g同样的混合物与过量的质量分数为10%的氢氧化钠溶液反应，也有0.896L气体放出，但留有0.96g不溶残渣。

在第三次实验中，1.52g起始混合物隔绝空气加热，生成一种化合物，该化合物在盐酸中全部溶解，并放出0.448L未知气体，（气体体积均为标准状况下的体积）。

问：组成原混合物的是两种什么单质？它们的质量各为多少？

13. 完成并配平下列反应方程式：

(1)CaH_2与Na_2CO_3水溶液的反应。

(2)用$Fe_2(SO_4)_3$水溶液溶解煤中的FeS_2（注：用过的溶液可经简单化学方法处理后转化为$Fe_2(SO_4)_3$供往复循环使用）。

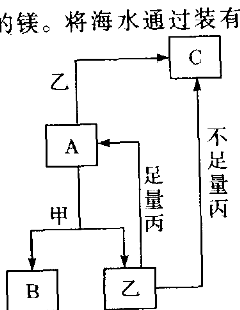
(3)固态$KMnO_4$在200℃加热，失重10.8%。

固态$KMnO_4$在240℃加热，失重15.3%。

(4)1950年，Brown等人合成了$NaBH_4$，由此开拓了一个新的合成化学领域，在众多的反应中，$NaBH_4$与氯化镍在水溶液里的反应十分令人瞩目，这个反应的主要产物是Ni_2B，是一种神奇的有机反应催化剂，例如，它可以使硝基苯还原为苯胺，使腈转化为伯胺，等等。已知$NaBH_4$与氯化镍的反应物质的量之比是2:1，反应使所有的镍转化为Ni_2B，硼的另一产物则是H_3BO_3，反应还放出氢气，余留在溶液里的还有氯化钠，试写出配平的化学方程式。

14. (1)1200℃时，Si还原MgO为Mg（沸点1105℃）。煅烧白云石（$MgCO_3\cdot CaCO_3$）得$MgO\cdot CaO$。以$MgO\cdot CaO$为原料和Si在1200℃时起反应比起以MgO为原料较易获得Mg。为什么？

(2)$MgO\cdot CaO$的另一工业用途是用来富集海水里的镁。将海水通过装有$MgO\cdot CaO$的过滤槽，镁就会被截留下来。你能写出这个过程的离子方程式吗？海水里的什么阴离子对这个反应向右进行有利？



15. A、B、C是中学化学中常见的无机化合物，且各由两种元素组成，甲、乙、丙是三种常见单质，它们之间存在如图所示的转化关系。据此判断：

(1)若甲作还原剂，甲为常见金属，乙是常见非金属单质，则C的化学式为________，A的电子式为

________,A 与甲反应的化学方程式为________;

(2)若甲作氧化剂,甲是常见非金属单质,丙是常见金属,且反应都是在溶液中通常条件下进行,则 C 的化学式为________,当 A 与单质甲的物质的量之比为 2:3 时,A 与甲恰好完全反应且符合图示的转化关系,则反应的离子方程式为________。

16. 柏林大学著名化学家 Fritz Paneth 通过下述实验首先肯定了烷烃光卤代反应的本质。

当四甲基铅[$(CH_3)_4Pb$]的蒸气流通过一个在某一点加热的石英管时,在加热点便沉积出金属铅而形成铅镜,并发现自管内逸出的气体主要是乙烷;然后在铅镜的上游不远地方加热,同时通过更多的四甲基铅,在加热点出现铅镜而原来的铅镜消失了。这时发现自管中逸出的气体主要是四甲基铅。但如果在原先生成铅镜上游较远的地方加热,原先铅镜的消失速度变慢甚至不消失。

(1)发生上述现象的根本原因是在反应过程中生成了一种显示电中性但有未成对电子、反应活性很强的物质微粒。写出这种微粒名称和其电子式________。

(2)生成铅镜的化学方程式是________。

(3)铅镜消失的原因是(用化学反应方程式表示)

____

____

(4)当加热位置离原先生成铅镜的位置较远时,则原先铅镜消失速度变慢,甚至不能消失的原因是________。

17. 元素 Bi 在自然界储量较低,其存在形式有游离态和化合态(主要为 Bi_2O_3 和 Bi_2S_3)。Bi 是较弱的导体,其电导随温度的升高而降低,但熔触后迅速增加。Bi 的熔点是 545K,熔融后体积缩小。Bi 的沸点为 1883K($p = 1.014 \times 10^5 Pa$),该温度下的蒸气密度为 3.011g/L,而在 2280K 和 2770K 时蒸气密度则分别是 1.122g/L 和 0.919g/L。

Bi 不与无氧化性的稀酸反应,但可被浓 H_2SO_4 或王水氧化为硫酸盐或氯化物(Bi 的氧化态为Ⅲ)。Bi (Ⅲ)的盐可与碱金属卤化物或硫酸盐作用形成络合物(如 $BiCl_4^-$、$BiCl_5^{2-}$、$BiCl_6^{3-}$ 和 $Bi(SO_4)_2^-$ 等)。Bi 也形成 BiN 和 BiH_3 等化合物,在这些化合物中,Bi 的氧化态为 -Ⅲ,Bi 还可生成 Bi_2O_4,其中 Bi 的氧化态为Ⅳ。Bi(Ⅲ)的卤化物也可由 Bi 和卤素直接反应生成。Bi(Ⅲ)的许多盐可溶解在乙醇和丙酮中。这些盐在强酸性介质中是稳定的,在中性介质中则生成含氧酸盐(羟基盐)沉淀,并渐渐转化成如 $XONO_3$ 的型体。Bi(Ⅲ)的盐在碱性溶液中可被强氧化剂氧化成 Bi(Ⅴ)的化合物,在酸性介质中 Bi(Ⅴ)的化合物

能将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 。

Bi 的化合物有毒。在治消化道溃疡药及杀菌药中含少量 Bi 的化合物。在碱性介质中,用亚锡酸盐可将 Bi 的化合物还原为游离态的 Bi,这可用于 Bi 的定性分析。

请回答下列问题:

(1)写出 Bi 原子的电子构型和在门捷列夫元素周期表中的位置;

(2)在沸点或沸点以上,气态 Bi 分子的型体是什么?

(3)写出 Bi 与浓 H_2SO_4、稀 HNO_3反应的方程式;

(4)写出 Bi^{3+} 与卤化物、碱金属硫酸盐络合反应的方程式,画出 $BiCl_6^{3-}$ 的几何构型,说明 Bi 用什么轨道成键;

(5)写出 Bi(Ⅲ)盐水解反应的方程式;

(6)写出在酸性介质中五价 Bi 化合物与 Mn^{2+} 反应的离子方程式;

(7)写出 Bi(Ⅲ)化合物与亚锡酸盐发生还原反应的方程式,为什么该反应必须在较低温度下进行?

(8)确定下列原电池的正负极:Pt,H_2|HCl|$BiCl_3$,Bi

第三章 d 区元素

竞赛要求

掌握并能应用以下知识：

1. d 区常见元素的常见氧化态是 Cr(Ⅲ)、Cr(Ⅵ)、Mn(Ⅱ)、Mn(Ⅳ)、Mn(Ⅶ)、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅰ)、Cu(Ⅱ)、Ag(Ⅰ)、Zn(Ⅱ)、Hg(Ⅰ)、Hg(Ⅱ)

2. Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn 溶于稀盐酸，Cu、Ag、Hg 不溶

3. $Cr(OH)_3$、$Zn(OH)_2$是两性的，其他氢氧化物则不呈两性

4. MnO_4^-、$Cr_2O_7^{2-}$、CrO_4^{2-}是强氧化剂

知识精讲和能力培养

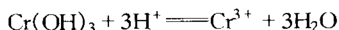
一、铬

金属铬呈灰白色，熔沸点很高，是所有金属中硬度最大的。铬在冷、浓 HNO_3 中钝化。未被钝化、无保护膜的铬比较活泼，能溶于稀 HCl、H_2SO_4，得到蓝色溶液（含 Cr^{2+}），后又变为绿色溶液（含 Cr^{3+}）：

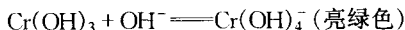


$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow \qquad 4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

向 Cr^{3+} 溶液中加入 NaOH 时，先生成灰绿色的 $Cr(OH)_3$沉淀，当碱过量时沉淀溶解，得到亮绿色溶液。$Cr(OH)_3$具有两性：

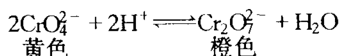


$$Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$$



$$Cr(OH)_3 + OH^- = Cr(OH)_4^- \text{（亮绿色）}$$

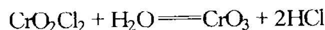
CrO_4^{2-}（黄色）和 $Cr_2O_7^{2-}$（橙色）在水溶液中存在如下平衡：



$$\underset{\text{黄色}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{橙色}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

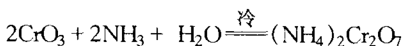
在碱性或中性溶液中主要以 CrO_4^{2-} 存在，在酸性溶液中主要以 $Cr_2O_7^{2-}$ 存在。

氯化铬酰 CrO_2Cl_2是深红色易挥发的液体，有较强的氧化性，遇水易分解：

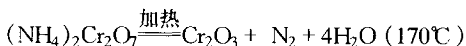


$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl$$

CrO_3 是铬的重要化合物，电镀铬时用它与硫酸配制成电镀液。固体 CrO_3 遇酒精等易燃有机物，立即着火燃烧，本身还原为 Cr_2O_3。CrO_3在冷却的条件下与氨水作用，可生成重铬酸铵 $(NH_4)_2Cr_2O_7$：


$$2CrO_3 + 2NH_3 + H_2O \xlongequal{冷} (NH_4)_2Cr_2O_7$$

$(NH_4)_2Cr_2O_7$晶体受热即完全分解：

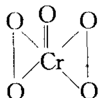

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xlongequal{加热} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O\ (170℃)$$

常见的难溶铬酸盐有 Ag_2CrO_4（砖红色）、$PbCrO_4$（黄色）、$BaCrO_4$（淡黄色）等，它们均溶于强酸生成重铬酸盐。。

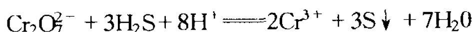
重铬酸钾是强氧化剂，固体受强热时可分解放出氧气。

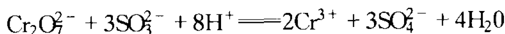

$$4K_2Cr_2O_7 \xlongequal{强热} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$$

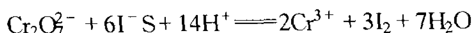
在 $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液中加入 H_2O_2和乙醚时，有蓝色的过氧化物 $CrO(O_2)_2\cdot(C_2H_5)_2O$ 生成，利用这一反应可用来鉴定溶液中是否存在 Cr(Ⅵ)。反应方程式为：$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \xlongequal{\quad} 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$

（注：该反应为非氧化还原反应。$CrO(O_2)_2$的结构为  ，其中 Cr 为 +6 价，四个 O 为 -1 价，一个 O 为 -2 价。）

$Cr_2O_7^{2-}$ 有较强的氧化性，而 CrO_4^{2-} 的氧化性要弱得多。在酸性溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$ 可以氧化 H_2S, SO_3^{2-}，I^- 和 Fe^{2+} 等。例如


$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \xlongequal{\quad} 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$$

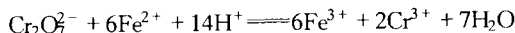

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \xlongequal{\quad} 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$


$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^-S + 14H^+ \xlongequal{\quad} 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

加热时重铬酸钾与浓盐酸反应，使 Cl^- 氧化逸出 Cl_2：

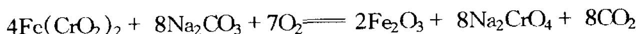

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xlongequal{\quad} 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

在分析化学中，常用 $K_2Cr_2O_7$来测定铁的含量：

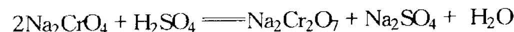

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \xlongequal{\quad} 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

若重铬酸钾饱和溶液中加入浓硫酸（含 5g$K_2Cr_2O_7$的热饱和溶液中加入 100ml 浓硫酸）可配成暗红色的混合物，称为“铬酸洗液”，铬酸洗液是实验室常用的一种洗涤液，它可以洗涤玻璃器皿壁上的油污，洗液使用后由暗红色逐渐变为绿色，洗液变为绿色后就失去了去污能力。说明 +6 价 Cr 已转化为 +3 价 Cr，洗液已失效。

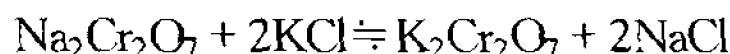
重铬酸钾的工业制法：第一步，将铬铁矿与碳酸钠的混合物在空气中煅烧：


$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \xlongequal{\quad} 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

第二步，用水浸取熔体，过滤得 Na_2CrO_4的水溶液，然后用硫酸酸化：


$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \xlongequal{\quad} Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

第三步，在溶液中加入 KCl 固体进行复分解反应：



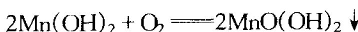
$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \rightleftharpoons K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

根据 $K_2Cr_2O_7$ 的溶解度受温度影响变化较大，而氯化钠的溶解度受温度影响变化较小，可将 $K_2Cr_2O_7$ 分离出来。

二、锰

锰是银白色金属，性质活泼，在空气中因表面生成一层氧化物保护膜常呈灰黑色。锰与水反应时因表面生成氢氧化锰沉淀而阻止反应继续进行。锰和强酸反应生成 +2 价锰盐和氢气，但和冷浓硫酸反应很慢。

在酸性介质中 Mn^{2+} 很稳定，但在碱性介质中 +2 价锰极易氧化为 +4 价锰的化合物。$Mn(OH)_2$ 为白色难溶物，极易被空气氧化为褐色 $MnO(OH)_2$ 沉淀。



$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2 \downarrow$$

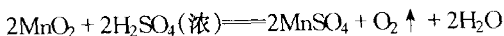
Mn^{2+} 在酸性介质中只有强氧化剂 PbO_2、$(NH_4)_2S_2O_8$、$NaBiO_3$ 存在时才被氧化。



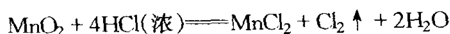
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$（可用来检验 Mn^{2+}）

最重要的 +4 价锰的化合物是 MnO_2，可用来制造干电池（MnO_2 作去极剂，消除电极反应中所产生的氢气：$2MnO_2 + H_2 = Mn_2O_3 + H_2O$）、作催化剂等。在酸性介质中它具有强氧化性：

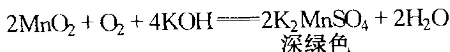


$$2MnO_2 + 2H_2SO_4(浓) = 2MnSO_4 + O_2 \uparrow + 2H_2O$$



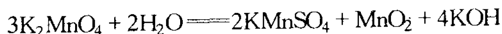
$$MnO_2 + 4HCl(浓) = MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

最重要的 +6 价锰化合物是锰酸钾 K_2MnO_4。在熔融碱中 MnO_2 被空气氧化生成 K_2MnO_4。



$$2MnO_2 + O_2 + 4KOH = \underset{深绿色}{2K_2MnSO_4} + 2H_2O$$

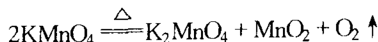
在酸性、中性及弱碱性溶液中，K_2MnO_4 发生歧化反应：



$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnSO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

$KMnO_4$ 是紫黑色晶体，水溶液呈紫红色，这是 MnO_4^- 的特征颜色，有杀菌作用，可作消毒剂。

高锰酸钾是一种比较稳定的化合物。但加热到 473K 以上时，会分解并放出氧气：



$$2KMnO_4 \xlongequal{\triangle} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \uparrow$$

高锰酸钾溶液不稳定，易分解（特别是在酸性溶液中）



$$4MnO_4^- + 4H^+ \xlongequal{} 3O_2\uparrow + 2H_2O + 4MnO_2\downarrow$$

日光对高锰酸钾的分解有催化作用，因此，配制好的高锰酸钾溶液需要保存在棕色瓶中。

在 $KMnO_4$ 晶体上滴加浓硫酸，可生成油状绿色七氧化二锰（Mn_2O_7），它是高锰酸的酸酐。

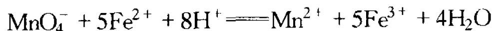


$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \xlongequal{} K_2SO_4 + 2HMnO_4 \quad 2HMnO_4 \xlongequal{} Mn_2O_7 + H_2O$$

Mn_2O_7 是极强的氧化剂，常温下爆炸分解，如遇有机物可起火燃烧。

$KMnO_4$ 是实验室中常用氧化剂，它可以氧化许多还原性物质，如 Fe^{2+}、H_2S、SO_2、SO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、I^-、H_2O_2 等。高锰酸钾的氧化能力和还原产物，随溶液的酸度而有所不同。

在酸性溶液中，MnO_4^- 是很强的氧化剂，本身被还原为 Mn^{2+}：



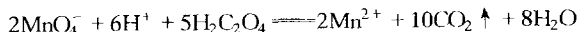
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \xlongequal{} Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

（此反应可用于铁的定量滴定）



$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \xlongequal{} 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

（此反应可用于实验室制 Cl_2）

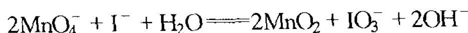


$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2C_2O_4 \xlongequal{} 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

（此反应可用于标定 $KMnO_4$ 溶液的浓度）

也可用于定量测定 Ca^{2+} 的含量，在测定 Ca^{2+} 的含量时，先用 $C_2O_4^{2-}$ 将 Ca^{2+} 完全沉淀为 CaC_2O_4，滤出 CaC_2O_4 沉淀并洗，用稀酸溶解，再用 $KMnO_4$ 滴定 $H_2C_2O_4$。

在碱性、中性或微酸性溶液中，高锰酸根被还原为 MnO_2：



$$2MnO_4^- + I^- + H_2O \xlongequal{} 2MnO_2 + IO_3^- + 2OH^-$$

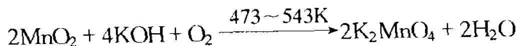
在强碱性溶液中，高锰酸根被还原为 MnO_4^{2-}：



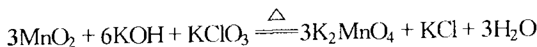
$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \xlongequal{} 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

锰的同一种氧化态在不同介质条件时表现出的氧化性或还原性并不一样，反应的产物也不一样。在学习中要特别注意。

高锰酸钾的工业制法：以软锰矿为原料制取 $KMnO_4$ 时，将软锰矿和 KOH 混合，加热熔融并通入空气或加入氯酸钾，得到绿色的锰酸钾：



$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{473\sim543K} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$



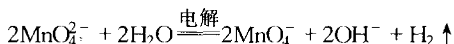
$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \xlongequal{\triangle} 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

用水浸取熔块可得到 K_2MnO_4 溶液，通入氯气氧化 K_2MnO_4 溶液可得到 $KMnO_4$：



$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

工业上一般采用电解法由 K_2MnO_4 制取 $KMnO_4$：

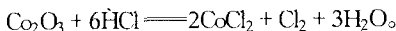


$$2MnO_4^{2-} + 2H_2O \xlongequal{电解} 2MnO_4^- + 2OH^- + H_2\uparrow$$

三、铁、钴、镍

铁、钴、镍都是银白色金属，都能被磁体所吸引，通常称它们为铁磁性物质。铁、钴、镍属于中等活泼的金属，钴和镍在常温下对水和空气都较稳定，都能溶于稀酸，都不易与碱作用。冷的浓硫酸能使铁的表面钝化，冷的浓硝酸可使铁、钴、镍变成钝态。

铁、钴、镍的氧化物中，FeO 黑色，Fe_2O_3 红棕色，Fe_3O_4 黑色；CoO 灰绿色，Co_2O_3 黑色；NiO 暗绿色，Ni_2O_3 黑色。它们都不溶于水。Co_2O_3 和 Ni_2O_3 在酸性溶液中有强氧化性，如 Co_2O_3 与浓盐酸反应放出 Cl_2：

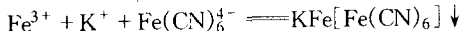


$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O。$$

向 Fe^{2+} 溶液中加碱生成白色 $Fe(OH)_2$，立即被空气中 O_2 氧化为棕红色的 $Fe(OH)_3$。向 Co^{2+} 溶液中加碱，生成粉红色 $Co(OH)_2$，放置，逐渐被空气中 O_2 氧化为暗棕色的 $Co(OH)_3$。向 Ni^{2+} 溶液中加碱生成比较稳定的绿色 $Ni(OH)_2$，$Ni(OH)_2$ 需要在浓碱溶液中用较强的氧化剂（如 $NaClO$）才能把它氧化为黑色的 $NiO(OH)$：$2Ni(OH)_2 + ClO^- \longrightarrow 2NiO(OH) + Cl^- + H_2O$。

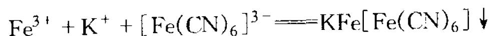
Fe^{2+} 盐有两个显著的特性，即还原性和形成较稳定的配离子。Fe^{2+} 化合物中以 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$（莫尔盐）比较稳定，用以配制 Fe^{2+} 溶液。因此莫尔盐可代替 $FeSO_4$ 作为还原剂使用。

向 Fe^{2+} 溶液中加入 KCN 溶液，首先生成白色的氰化亚铁 $Fe(CN)_2$ 沉淀，当 KCN 过量时，$Fe(CN)_2$ 溶解生成浅黄色的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$，其钾盐 $K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$ 是黄色晶体，俗称黄血盐。若向 Fe^{3+} 溶液中加入少量 $Fe(CN)_6^{4-}$ 溶液，生成难溶的蓝色沉淀 $KFe[Fe(CN)_6]$，俗称普鲁士蓝。



$$Fe^{3+} + K^+ + Fe(CN)_6^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Fe^{3+} 有三个显著性质：氧化性、配合性和水解性。Fe^{3+} 能氧化 Cu 为 Cu^{2+}，用以制印刷电路板。$[FeSCN]^{2+}$ 具有特征的血红色。$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的钾盐 $K_3[Fe(CN)]_6$ 是红色晶体，俗称赤血盐。向 Fe^{2+} 溶液中加入 $[Fe(CN)_6]^{3-}$，生成蓝色难溶的 $KFe[Fe(CN)_6]$，俗称滕布尔蓝。



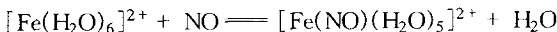
$$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

实验已经证明滕布尔蓝和普鲁士蓝是同一化合物，他们的组成都可用 $KFe[Fe(CN)_6]$ 来表示。

Fe^{3+} 对 F^- 的亲和力很强，FeF_3（无色）的稳定常数较大，在定性和定量分析中用以掩蔽 Fe^{3+}。

Fe^{3+} 在水溶液中有明显的水解作用，某些杂质中的铁元素，常通过调节溶液的 pH，使 Fe^{3+} 水解生成 $Fe(OH)_3$而除去。

在放有 $FeSO_4$和硝酸盐的混合溶液的试管中，小心的加入浓硫酸，在浓硫酸和溶液的界面处出现“棕色环”。这是由于生成了配合物$[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$而呈现的颜色：$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$

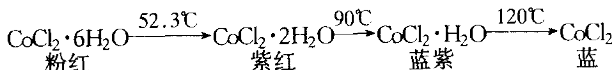


棕色

这一反应可用来鉴定 NO_3^- 的存在。

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互转化：Fe^{2+} 在溶液中可被 Cl_2、O_2、Br_2、HNO_3、$KMnO_4$等氧化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 在溶液中可被 I^-、Cu、H_2S、SO_2、Fe 等还原为 Fe^{2+}。

常见的 Co^{2+} 盐是 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$，由于所含结晶水的数目不同而呈现多种不同的颜色：



根据氯化钴的这一特性，常用它来显示某种物质的含水情况。例如，干燥剂无色硅胶用 $CoCl_2$溶液浸泡后，再烘干使其呈蓝色。当蓝色硅胶吸水后，逐渐变为粉红色，表示硅胶吸水已达饱和，必须烘干至蓝色出现，方可再使用。

Co^{2+} 盐不易被氧化，在水溶液中能稳定存在。Co^{3+} 是强氧化剂，在水溶液中极不稳定，易转化为 Co^{2+}。Co^{3+} 只存在于固态和配合物中，如 CoF_3、Co_2O_3、$[Co(NH_3)_6]Cl_3$、$K_3[Co(CN)_6]$等。

常见的 Ni^{2+} 盐有黄绿色的 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$，绿色的 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和绿色的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$。Ni^{2+} 的配合物主要是八面体构型的，其次是平面正方形和四面体构型的，Ni^{2+} 的八面体配合物一般认为是 sp^3d^2杂化轨道成键。Ni^{2+} 的平面正方形配合物，除了 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 外还有二丁二肟合镍（Ⅱ）。它们都是反磁性的，以 dsp^2杂化轨道成键。Ni^{2+} 与丁二酮肟（镍试剂）在氨性溶液中作用，生成鲜红色的螯合物沉淀二丁二肟合镍（Ⅱ），这一反应可用来鉴定 Ni^{2+} 的存在。

四、铜、银和金

铜、银、金的熔点和沸点都不太高，它们的延展性、导电性和导热性比较突出，特别是导电性在所有金属中居于前列（银第一、铜第二、金第三）。

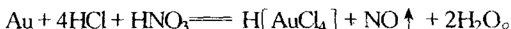
铜、银、金的化学活泼性较差，室温下看不出它们与氧或水作用。在含有 CO_2 的潮湿空气中，铜的表面会逐渐蒙上绿色的铜锈（叫做铜绿）：



$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = Cu_2(OH)_2CO_3$$

铜绿受热可分解为 CuO、H_2O 、CO_2。银或金在潮湿的空气中不发生变化。

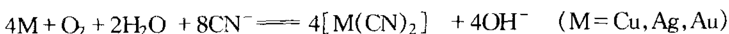
铜、银、金都不能与稀盐酸或稀硫酸作用放出氢气。但铜、银能溶于硝酸或热浓 H_2SO_4 中，而金只能溶于浓硝酸和浓盐酸的混合溶液——王水中：



$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O。$$

金溶于王水的原因：在王水中发生下列反应：$HNO_3 + 3HCl = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$，在王水中存在着 HNO_3、Cl_2 和氯化亚硝酸酰 NOCl 等强氧化剂，又含有大量配位能力较强的 Cl^-，后者能与溶解下来的 Au^{3+} 形成稳定的配离子 $AuCl_4^-$，从而降低了溶液中 Au^{3+} 的浓度，有利于反应向金溶解的方向进行。

在空气存在的情况下，铜、银、金都能溶于氰化钾或氰化钠溶液中：



$$4M + O_2 + 2H_2O + 8CN^- = 4[M(CN)_2] + 4OH^- \quad (M = Cu, Ag, Au)$$

工业上常利用该反应从矿石中提取银和金。

银在空气中与硫化氢迅速作用生成硫化银，使银的表面变黑（可利用原电池原理使其复原）：$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$

铜可以形成化合价为 +1，+2（和 +3）的化合物。在溶液中 Cu^{2+} 能稳定存在，而 Cu^+ 在酸性溶液中易于歧化不能稳定存在：



$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+} \qquad K = 1.2 \times 10^6 (293K)$$

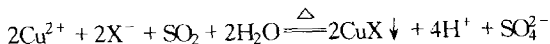
一般说来，Cu^+ 的化合物在高温及干态时比 Cu^{2+} 的化合物稳定。如 CuO 在 1100℃ 时分解为 Cu_2O 和 O_2，而 Cu_2O 到 1800℃ 时才分解。又如 $CuCl_2$ 受强热时分解为 CuCl，这说明 CuCl 比 $CuCl_2$ 的热稳定性高。几乎所有的 Cu^+ 化合物都难溶于水。常见的 Cu^+ 化合物在水中的溶解度按下列顺序降低：



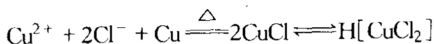
$$CuCl > CuBr > CuI > CuSCN > CuCN > Cu_2S$$

Cu^{2+} 的化合物则易溶于水的较多。

CuCl、CuBr、CuI 都可用适当的还原剂（如 SO_2、Sn^{2+}、Cu 等）在相应的卤素离子存在下还原 Cu^{2+} 而制得。例如：



$$2Cu^{2+} + 2X^- + SO_2 + 2H_2O \xlongequal{\triangle} 2CuX\downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-}$$



$$Cu^{2+} + 2Cl^- + Cu \xlongequal{\triangle} 2CuCl \rightleftharpoons H[CuCl_2]$$



$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$$

上面三个反应能向右进行都是利用 CuX 的难溶性防止了 Cu^+ 的歧化。第二个反应是用 Cu 粉作还原剂，但因难溶的 CuCl 附着在 Cu 的表面，反应很快就停止了。为使反应得以继续进行，加入浓盐酸使 CuCl 溶解生成络离子 $[CuCl_2]^-$，可使反应进行得相当完全。然后加水使溶液中 Cl^- 浓度变小，$[CuCl_2]^-$ 被破坏，重新

生成大量的 CuCl。第三个反应中，I^- 既是还原剂又是 Cu^+ 的沉淀剂，使本来难以进行的氧化还原反应，可以进行得很完全，因而可用此反应以碘量法测定 Cu^{2+} 的含量。

在 Cu^{2+} 溶液中加入强碱，即有蓝色 $Cu(OH)_2$ 絮状沉淀析出，它微显两性，既溶于酸也溶于浓 NaOH 溶液，形成深蓝色的四羟基合铜（Ⅱ）配离子 $[Cu(OH)_4]^{2-}$：

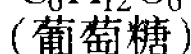
$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \xlongequal{} [Cu(OH)_4]^{2-}$$



$Cu(OH)_2$加热脱水变成黑色 CuO。

在碱性介质中，Cu^{2+} 可被含醛基的葡萄糖还原成红色的 Cu_2O，用以检验糖尿病。

$$2[Cu(OH)_4]^{2-} + \underset{(葡萄糖)}{C_6H_{12}O_6} \xlongequal{} Cu_2O\downarrow + 2H_2O + \underset{(葡萄糖酸)}{C_6H_{12}O_7} + 4OH^-$$



最常见铜盐是 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（胆矾），实验证明，四个水分子与 Cu^{2+} 以配位键结合，第五个水分子以氢键与两个配位水分子和 SO_4^{2-} 结合。$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 可写成$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ 简单的平面结构式如下：

```
H2O      OH2      H···O     O
   ↘   ↙      \    /   \   /
     Cu          O        S
   ↗   ↖      /    \   /   \
H2O      OH2      H···O     O
```

加热失水时，先失去 Cu^{2+} 左边的两个非氢键水，再失去 Cu^{2+} 右边的两个水分子，最后失去以氢键与 SO_4^{2-} 结合的水分子，变为白色粉末状的无水硫酸铜：

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{加热} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{加热} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{加热} CuSO_4$$



无水硫酸铜易吸水，吸水后呈蓝色，常被用来鉴定液态有机物中的微量水。工业上常用硫酸铜作为电解铜的原料。在农业上，用它与石灰乳的混合液来消灭果树上的害虫。

Cu^{2+} 为 d^9构型，绝大多数配离子为平面正方形结构。如$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$（蓝色），$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$（深蓝色），$[Cu(en)_2]$（深蓝紫），$(NH_4)_2CuCl_4$（淡黄色）中的 $CuCl_4^{2-}$ 等，均为平面正方形。

银盐中最重要的是 $AgNO_3$，$AgNO_3$见光会分解，故硝酸银晶体或溶液均应装在棕色玻璃瓶中。

硝酸银是一种中强氧化剂，许多物质能将它还原成黑色的银粉，如羟氨、联氨、亚磷酸等：$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O \xlongequal{} H_3PO_4 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$。利用反应：$6Ag^+ + AsH_3 + 3H_2O \xlongequal{} 6Ag\downarrow + AsO_3^{3-} + 9H^+$ 可除去有毒的 AsH_3。

硝酸银的制取：将银溶于硝酸，蒸发并结晶即可得到。但因原料中含有杂质

铜，故一般通过以下两种途径提纯：

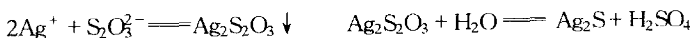
a. 根据硝酸银与硝酸铜的热稳定性：硝酸银的分解温度为 713K，硝酸铜的分解温度为 473K，故只要将产品加热到 473K～713K，此时硝酸铜分解为氧化铜，将混合物溶于水，过滤，重结晶即得纯硝酸银。

b. 根据溶解性：向含 Cu^{2+} 的硝酸银溶液中加入新制的氧化银，由于氢氧化铜的溶度积比氢氧化银小，使氧化银不断溶解，氢氧化铜不断生成，过滤，重结晶，也得纯净的硝酸银。

卤化银中只有 AgF 易溶于水，其余均不溶于水，而且溶解性按 AgCl，AgBr，AgI 的顺序而降低。它们的颜色也依此顺序加深。这些性质反映了 AgF 到 AgI 键型的变化，即从主要为离子型化合物递变到主要为共价型化合物。

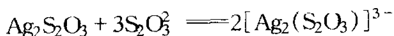
Ag^+ 有强极化力，而且容易变形，它和易变形的 Cl^-，Br^-，I^- 离子结合成 AgX 后，这些卤化银有较明显的共价性。AgX 的化学键的类型可用它们的键长表示。从 Ag－X 的键长来看，AgF 的实验值与离子半径之和接近，而 AgI 则与共价半径之和接近，这是卤素离子 X^- 的变形性从 F^- 到 I^- 依次增大的缘故。因而 AgF 有很大的溶解度，而 AgCl，AgBr，AgI 为难溶化合物，且它们的溶解度依次减小。另外，卤化银都有感光分解的性质。

Ag^+ 与少量 $Na_2S_2O_3$ 溶液反应生成 $Ag_2S_2O_3$ 白色沉淀，放置一段时间后，沉淀由白色转变为黄色、棕色，最后变为黑色的 Ag_2S，有关反应为：



$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-} = Ag_2S_2O_3\downarrow \qquad Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

当 $Na_2S_2O_3$ 过量时，$Ag_2S_2O_3$ 溶解，生成配离子 $[Ag_2(S_2O_3)]^{3-}$：



$$Ag_2S_2O_3 + 3S_2O_3^{2-} = 2[Ag_2(S_2O_3)]^{3-}$$

金在化合物中表现为＋3、＋1 两种氧化态，Au^{3+} 的化合物较稳定，在水溶液中多以配合物形式存在。Au^+ 的化合物几乎都是难溶于水的，在水溶液中，Au^+ 的化合物很不稳定，容易歧化为 Au^{3+} 和 Au。所有金的化合物受热都易分解。

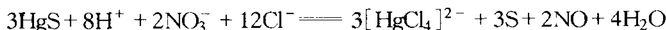
五、锌、镉和汞

锌、镉和汞是银白色金属，汞是室温下唯一的液态金属，大量用来制作温度计。锌、镉、铜、银、金、钠、钾等金属易溶于汞中形成汞齐（合金），汞齐中的其他金属仍保留着这些金属原有的性质，如钠汞齐仍能从水中置换出氢气。钠汞齐常用于有机合成中作还原剂。汞与硫粉混合不必加热就容易生成 HgS（可用硫粉除去撒在地上的汞）。锌在强碱溶液中由于保护膜被溶解，可从强碱溶液中置换出氢气：$Zn + 2OH^- + 2H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$。

Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 均为 $18e^-$ 构型，均无色。但 Hg^{2+} 的极化力和变形性较强，与易变形的 S^{2-}、I^- 形成的化合物往往显共价性，呈现很深的颜色和较低的溶解度。

如 ZnS(白色，难溶)，HgS(黑色或红色，极难溶)，HgI_2(红色或黄色，微溶)。

硫化汞(辰砂或朱砂)是溶解性最小的金属硫化物，不溶于浓硝酸，能溶于王水或过量的浓硫化钠溶液：$HgS + Na_2S \xlongequal{} Na_2[HgS_2]$



$$3HgS + 8H^+ + 2NO_3^- + 12Cl^- \xlongequal{} 3[HgCl_4]^{2-} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

在含 Zn^{2+} 的溶液中加适量强碱，生成白色的 $Zn(OH)_2$ 沉淀。$Zn(OH)_2$ 为两性氢氧化物，可溶于强酸或强碱，受热分解为 ZnO。

在 Hg^{2+}、Hg_2^{2+} 的溶液中加强碱时，分别生成黄色的 HgO 和棕褐色的 Hg_2O 沉淀(因 $Hg(OH)_2$ 和 $Hg_2(OH)_2$ 都很不稳定，立即脱水为氧化物)：



$$Hg^{2+} + 2OH^- \xlongequal{} HgO\downarrow + H_2O \qquad Hg_2^{2+} + 2OH^- \xlongequal{} Hg_2O\downarrow + H_2O$$

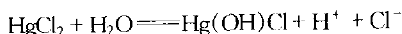
Hg_2O 不稳定，见光或受热逐渐分解为 HgO 和 Hg：$Hg_2O \xlongequal{} HgO + Hg$

HgO 也不够稳定，受热分解成单质。

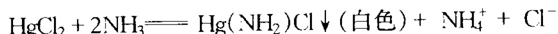
$ZnCl_2$ 是固体盐中溶解度最大的(283K，333g/100g H_2O)，它在浓溶液中形成配合酸：$ZnCl_2 + H_2O \xlongequal{} H[ZnCl_2(OH)]$

这种酸有显著的酸性，能溶解金属氧化物(如 FeO 等)，故 $ZnCl_2$ 的浓溶液(俗名"熟镪水")可用作焊药。

$HgCl_2$ 加热能升华，称为升汞，有剧毒！在水中稍有水解，但易氨解：

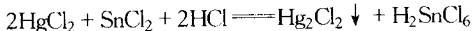


$$HgCl_2 + H_2O \xlongequal{} Hg(OH)Cl + H^+ + Cl^-$$



$$HgCl_2 + 2NH_3 \xlongequal{} Hg(NH_2)Cl\downarrow(白色) + NH_4^+ + Cl^-$$

可被 $SnCl_2$ 还原成 Hg_2Cl_2(白色沉淀)：



$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl \xlongequal{} Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SnCl_6$$

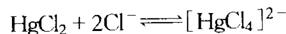
若 $SnCl_2$ 过量，则进一步还原为 Hg：



$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl \xlongequal{} 2Hg\downarrow(黑色) + H_2SnCl_6$$

在分析化学中常用上述反应检验 Hg^{2+}。

$HgCl_2$ 在过量 Cl^- 存在下由于形成 $[HgCl_4]^{2-}$ 配合离子而溶解：



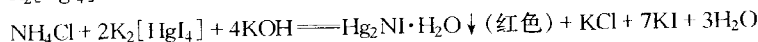
$$HgCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$$

在硝酸汞溶液中逐滴加入碘化钾溶液至过量，开始产生红色的 HgI_2 沉淀，后生成无色的 $[HgI_4]^{2-}$：



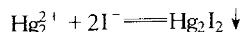
$$Hg^{2+} + 2I^- \xlongequal{} HgI_2\downarrow \qquad HgI_2 + 2I^- \xlongequal{} [HgI_4]^{2-}$$

$K_2[HgI_4]$ 和 KOH 的混合液称为奈斯勒试剂，可用于检验 NH_4^+。反应方程式为：



$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \xlongequal{} Hg_2NI\cdot H_2O\downarrow(红色) + KCl + 7KI + 3H_2O$$

在 Hg_2^{2+} 溶液中加入 I^- 时，首先析出绿色的 Hg_2I_2 沉淀：



$$Hg_2^{2+} + 2I^- \xlongequal{} Hg_2I_2\downarrow$$

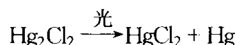
Hg_2I_2见光立即歧化为红色的HgI_2和黑色的单质汞：$Hg_2I_2 = HgI_2 + Hg$

Hg_2^{2+} 在水溶液中能稳定存在，且与Hg^{2+}有下列平衡：



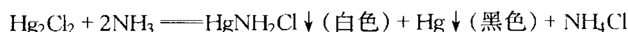
$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \qquad K = 166$$

Hg_2Cl_2俗称甘汞，微溶于水，无毒，常用作甘汞电极，见光易光解：



$$Hg_2Cl_2 \xrightarrow{光} HgCl_2 + Hg$$

在氨水中发生歧化反应：



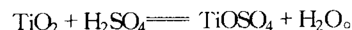
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl\downarrow(白色) + Hg\downarrow(黑色) + NH_4Cl$$

此反应可用以检验Hg_2^{2+}。

六、钛和钒

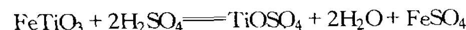
金属钛呈银白色，熔点高，密度小。室温下钛不活泼，但可溶于氢氟酸，生成络合物$H_2[TiF_6]$和H_2。在高温时，钛能与许多非金属反应，例如，与氧、氯作用分别生成TiO_2和$TiCl_4$。钛可形成氧化值为+2、+3、+4的化合物，氧化值为+4的化合物比较稳定。

钛的主要矿物有钛铁矿$FeTiO_3$和金红石TiO_2。TiO_2不溶于水，不溶于稀酸或稀碱，但能溶于热的浓硫酸，生成硫酸氧钛$TiOSO_4$和水：



$$TiO_2 + H_2SO_4 = TiOSO_4 + H_2O。$$

TiO_2(钛白)的工业制法——硫酸法：首先使磨细的钛铁矿与浓硫酸在温度为343～353K、不断通入空气并搅拌的条件下反应：



$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = TiOSO_4 + 2H_2O + FeSO_4$$

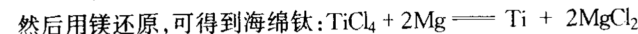
用水浸取固体，得钛盐水溶液，通称钛液。第二步，使钛液水解，制得水合二氧化钛沉淀：



$$TiOSO_4 + 2H_2O = TiO_2 \cdot H_2O\downarrow + H_2SO_4$$

根据平衡移动原理可知，钛液的水解有稀释水解、加碱中和水解和加热水解等三种方法，目前大量采用的是加热水解法。第二步，将水解所得的水合二氧化钛过滤、洗涤，然后在高温下(1173～1223K)煅烧，即得产品钛白。

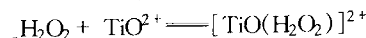
金属钛的制取：用TiO_2、碳和氯气在800℃～900℃时进行反应，首先制得四氯化钛$TiCl_4$：$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$



然后用镁还原，可得到海绵钛：$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$

四氯化钛$TiCl_4$是分子晶体，常温下是一种极易吸湿的无色液体，将它暴露在空气中会发烟，故可用于制作烟幕弹。

Ti(Ⅳ)在水溶液中是以钛氧离子(TiO^{2+})形式存在的。在中等酸度的钛(Ⅳ)盐溶液中加入H_2O_2，生成桔黄色的配合物$[TiO(H_2O_2)]^{2+}$：



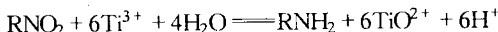
$$H_2O_2 + TiO^{2+} = [TiO(H_2O_2)]^{2+}$$

这一特征反应常用于比色法来测定钛。

在酸性溶液中用锌还原 TiO^{2+} 时，可形成紫色的 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$（简写为 Ti^{3+}）：$2TiO^{2+} + Zn + 4H^+ \longrightarrow 2Ti^{3+} + Zn^{2+} + 2H_2O$

在酸性溶液中，Ti^{3+} 是一种比 Sn^{2+} 略强的还原剂，它容易被空气中的氧气氧化：$4Ti^{3+} + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4TiO^{2+} + 4H^+$

在有机化学中，常用 Ti^{3+} 来证实硝基化合物的存在，因为它能将硝基还原为氨基：



$$RNO_2 + 6Ti^{3+} + 4H_2O \longrightarrow RNH_2 + 6TiO^{2+} + 6H^+$$

$[Ti(H_2O)_6]^{2+}$ 的还原性更强，它能从水中置换出 H_2。

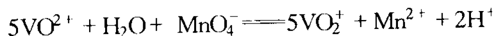
钒是银灰色金属，常温下与空气、稀酸、强碱等不反应，但能溶于硝酸或王水中，生成 VO_2^+。加热时与浓硫酸、氢氟酸和大部分非金属反应。钒能形成氧化值为 +5、+4、+3、+2 的化合物。钒的化合物都有毒。

V_2O_5 为橙黄色晶体，微溶于水，是两性偏酸的氧化物，易溶于强碱溶液中：$V_2O_5 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3VO_4 + 3H_2O$

V_2O_5 是较强的氧化剂，它与热的浓盐酸作用产生氯气，自身被还原为蓝色的 $[VO(H_2O)_5]^{2+}$（简写为 VO^{2+}）：$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$

VO_2^+（淡黄色）具有较强的氧化性，用 SO_2（或亚硫酸盐）、Fe^{2+} 或草酸（$H_2C_2O_4$）等很容易把 VO_2^+ 还原为 VO^{2+}。以 SO_3^{2-} 为例，反应如下：$2VO_2^+ + SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2VO^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

用 $KMnO_4$ 溶液可把 VO^{2+} 氧化为 VO_2^+：



$$5VO^{2+} + H_2O + MnO_4^- \longrightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$$

上述反应由于颜色变化明显，在分析化学中常用来测定溶液中的钒。

在 NH_4VO_3 的盐酸溶液中加入较强的还原剂 Zn，会依次看到生成蓝色的 $[VO(H_2O)_5]^{2+}$，绿色的 $[VCl_2((H_2O)_4)]^+$，最后生成紫色的 $[V(H_2O)_6]^{2+}$。

V^{2+} 有较强的还原性，V^{2+} 的化合物能从水中置换出 H_2。



典型例题解析

例1 铬的化合物常用于电镀行业，然而 Cr(Ⅵ)有毒，环境污染问题突出；而 Cr(Ⅲ)毒性极弱，电镀废水中的 $Cr_2O_7^{2-}$ 可用还原剂还原为 Cr^{3+}，通常是在 $pH<4$ 的条件下进行，现可供选用的还原剂有 Al、KI、$FeSO_4$、H_2S。

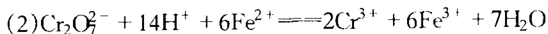
(1)综合分析，选择恰当的还原剂。

(2)写出用这一还原剂还原$Cr_2O_7^{2-}$的离子方程式。

(3)说明在偏酸性条件下进行这一过程的原因。

解析 从$Cr_2O_7^{2-}$氧化Al、KI、$FeSO_4$、H_2S的产物看，KI生成I_2，H_2S生成S或SO_2，I_2与SO_2具有一定的毒性，污染环境，故不可取；Al生成Al^{3+}虽无毒性，但由于Al的价格昂贵，且固体与液体反应速率较慢，故不用；由反应$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6Fe^{2+}=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$可知：$Cr_2O_7^{2-}$在酸性条件下易被还原；产物$Cr^{3+}$和$Fe^{3+}$皆易水解呈酸性，碱性条件下，使其水解加剧，生成沉淀，不利于上述反应的进行。故应选择还原剂$FeSO_4$，在偏酸性条件下进行。

答案 (1)恰当的还原剂为$FeSO_4$。理由：离子反应迅速、效率高，且$FeSO_4$价格便宜，无毒。



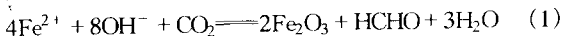
(2)$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6Fe^{2+}=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$

(3)偏酸性条件下$Cr_2O_7^{2-}$易被还原，由于H^+为反应物；在非酸性条件下Cr^{3+}、Fe^{3+}特别是Fe^{3+}会水解生成沉淀，不利于过程进行。

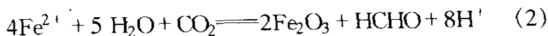
例2 (1)在新生代的海水里有一种铁细菌，它们摄取海水中的亚铁离子，把它转变成它们的皮鞘(可以用Fe_2O_3来表示其中的铁)，后来便沉积下来形成铁矿；这个用酶做催化剂的反应的另一个反应物是CO_2，它在反应后转变成有机物，可用甲醛来表示，试写出并配平离子方程式。

(2)地球化学家用实验证实，金矿常与磁铁矿共生的原因是：在高温高压的水溶液(即所谓"热液")里，金的存在形式是$[AuS]^-$络离子，在溶液接近中性时，它遇到Fe^{2+}会发生反应，同时沉淀出磁铁矿和金矿，试写出配平的离子方程式。

解析 由题供信息可知，反应物是Fe^{2+}和CO_2，产物是Fe_2O_3和甲醛。依据电子得失相等可得：$Fe^{2+}+CO_2 \rightarrow Fe_2O_3+HCHO$。又根据电荷平衡，可从酸、碱性两个角度考虑得：



$$4Fe^{2+}+8OH^-+CO_2=2Fe_2O_3+HCHO+3H_2O \quad (1)$$



$$4Fe^{2+}+5H_2O+CO_2=2Fe_2O_3+HCHO+8H^+ \quad (2)$$

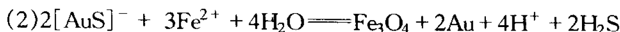
由于题给信息表明反应是在接近中性的海水中进行，因此(2)式正确。

由题中第二段提供的信息可知：$[AuS]^-+Fe^{2+} \rightarrow Fe_3O_4+Au$ 在这里，-2价硫并未发生氧化还原变化，可看成：$[AuS]^- \rightleftharpoons Au^++S^{2-}$ ①

根据平衡移动原理，Au^+得电子生成Au后，平衡向$[S^{2-}]$增大的方向移动，同样由于反应在接近中性的条件下进行，故有：$2[AuS]^-+3Fe^{2+}+4H_2O=Fe_3O_4+2Au+8H^++2S^{2-}$ ②

结合①和②，反应后生成的H^+多于S^{2-}的两倍，应考虑H_2S的生成。


答案 (1)$4Fe^{2+} + 5H_2O + CO_2 = 2Fe_2O_3 + HCHO + 8H^+$


(2)$2[AuS]^- + 3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 2Au + 4H^+ + 2H_2S$

例3 铬在日用器皿的制造、电镀、制革、电池、颜料等工业部门都有较大的用途，铬化合物中与人类关系最密切的是Cr(Ⅵ)和Cr(Ⅲ)。Cr(Ⅵ)主要以CrO_4^{2-}和$Cr_2O_7^{2-}$形态存在，在酸性条件下具有很强的氧化性，能被还原成Cr^{3+}。Cr(Ⅵ)化合物水溶性很强，而Cr(Ⅲ)化合物水溶性很低；Cr(Ⅵ)化合物具有毒性，Cr(Ⅲ)却是人和哺乳动物生长发育所必需的一种微量元素。

(1)含铬废水不加处理，未达标即被排放将会对人体及周围环境造成严重损害。硫酸亚铁—石灰法处理含铬(以$Cr_2O_7^{2-}$表示)废水是一种典型方法，试写出反应的离子方程式。

(2)某工厂产生大量的含$Cr_2O_7^{2-}$的酸性废水，有人提出用电解的方法处理，处理的结果与方法(1)相似。

①电解在除铬中起了什么作用？用简要的文字或化学方程式说明。

②若每天排放10^6L含$Cr_2O_7^{2-}$ 1.0×10^{-5}mol/L的废液，电流效率为70%，用40个串联的5A电池的电解槽电解，能否完成处理废水的任务？

(3)制革厂排放的污泥中约有1/3是有机物，其余是大量的含铬物质，直接排放污泥会对环境造成污染。1996年，外国科学家研究成功了一种技术，它较好地解决了制革厂废物利用与环境保护地问题。工艺流程如下：

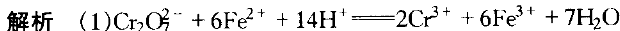
①污泥与普遍黏土以一定比例混合(污泥占25%～30%)后制成砖胚，在窑中以850℃～950℃的温度灼烧。

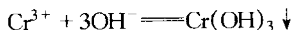
②灼烧前期向窑中鼓入补充了氧气的空气。

③灼烧后期改用普通空气，且故意限制入窑空气的数量，使呈缺氧状态，烧制成后，直至窑温降在200℃以下，才允许空气自由流通。试回答：

a.前期鼓入富氧空气的原因是________________

b.后期限制空气流入量的原因是________________


解析 (1)$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$


$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$

(2)①此时应以铁为电极，电解起了两个作用：、提供还原剂Fe^{2+}；使溶液成为碱性，从而使$Cr_2O_7^{2-}$最终以$Cr(OH)_3$沉淀形式析出。

②电解所需能量$Q_1 = 1.0\times10^{-5}\times10^6\times12\times6.02\times10^{23}\times1.6\times10^{-19} = 1.156\times10^7$C，电池所提供能量为$Q_2 = 5\times60\times60\times24\times40\times70\% = 1.2096\times10^7$C

$Q_2 > Q_1$，所以能完成任务。

(3)a. 前期鼓入富氧空气的原因是：烧掉有机物，否则无法制成火砖；燃烧有机物在氧气充足条件下进行，放出足够热量，可节省燃料。

b. 后期限制空气流入量的原因是：保证 +6 价铬化合物转变成 +3 价铬化合物，并稳定地以 +3 价化合物形式被固定在火砖内。否则，若以 +6 价化合物形式存在，则在雨水淋湿或施工淋水时，铬会被溶解出来而污染环境。

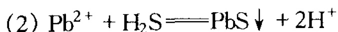
例4 某些橙黄色粉末状固体 A，放入稀硝酸中加热，可以看到在无色溶液 B 中产生一种棕黑色沉淀 C。取出无色溶液通入 H_2S 气体，有黑色沉淀 D 析出。此沉淀用水洗净后放入过氧化氢溶液中振荡，会见到渐渐转变为白色沉淀 E。这种白色沉淀可溶于过量 NaOH 溶液而成为无色溶液。在其中通入氯气有棕黑色沉淀生成。这种棕黑色沉淀和上述沉淀 C 有相同的性质，与浓盐酸作用会产生黄绿色气体，在稀硝酸中与硫酸锰稀溶液作用会生成紫红色溶液。

试写出 A、B、C、D、E 的化学式，并写出所有配平的方程式。

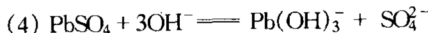
解析 紫红色溶液应为 MnO_4^-，在酸性条件下能将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- 的物质有 PbO_2 和 BiO_3^- 等，但为棕黑色沉淀的则是 PbO_2，所以化合物 C 为 PbO_2。A 放入稀硝酸中加热，产生无色溶液 B 和棕黑色沉淀 PbO_2，有此性质的化合物有 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 两种，Pb_2O_3 为橙黄色，Pb_3O_4 为红色，故 A 为 Pb_2O_3，B 为 $Pb(NO_3)_2$。$Pb(NO_3)_2$ 中通入 H_2S 气体，产生的黑色沉淀 D 为 PbS；加入过氧化氢溶液，将负二价的硫氧化成 SO_4^{2-}，白色沉淀 E 为 $PbSO_4$；$PbSO_4$ 溶于过量 NaOH 溶液中，生成无色溶液 $Pb(OH)_3^-$，$Pb(OH)_3^-$ 在碱性条件下被 Cl_2 氧化为 PbO_2。

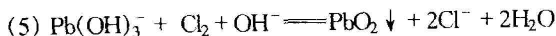
答案 A、Pb_2O_3　B、$Pb(NO_3)_2$　C、PbO_2　D、PbS　E、$PbSO_4$


(1) $Pb_2O_3 + 2HNO_3(稀) = PbO_2\downarrow + Pb(NO_3)_2 + H_2O$


(2) $Pb^{2+} + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+$


(3) $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$


(4) $PbSO_4 + 3OH^- = Pb(OH)_3^- + SO_4^{2-}$


(5) $Pb(OH)_3^- + Cl_2 + OH^- = PbO_2\downarrow + 2Cl^- + 2H_2O$


(6) $PbO_2 + 4HCl(浓) = PbCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$


(7) $5PbO_2 + Mn^{2+} + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

例5 制备三草酸合铁(Ⅲ)酸钾 $K_3Fe(C_2O_4)_3\cdot 3H_2O$ 的步骤如下：称取 6.5g 草酸亚铁 $FeC_2O_4\cdot 2H_2O$，悬浮于含 10g $K_2C_2O_4\cdot H_2O$ 的 30mL 溶液中。由滴定管慢慢加入 25mL 6% 的 H_2O_2，边加边搅拌并保持温度约为 40℃。加完 H_2O_2 后，把溶液加热至沸，即有 $Fe(OH)_3$ 沉淀。为溶解 $Fe(OH)_3$，先加 20mL $H_2C_2O_4$ 溶液

($10g\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶于水配成 100mL 溶液),然后保持近沸的条件下滴加 $H_2C_2O_4$溶液直到沉淀消失为止(约加 5mL $H_2C_2O_4$溶液),不要加过量的 $H_2C_2O_4$。过滤,往滤液中加 30mL 乙醇,温热以便析出的少量晶体溶解。放在黑暗中冷却,待其析出 $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 晶体。

(1)写出所有反应的化学方程式。

(2)为什么要放在黑暗中待其析出晶体?

(3)为什么要加乙醇?

(4) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 是一种难溶物,又不容易购到。因此有人建议:用 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 为原料(合成 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 就是利用这两种原料)代替 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$,其他操作如上进行。请评价这个建议。

解析 在 FeC_2O_4中,Fe 呈 +2 价,与 H_2O_2反应后,$\overset{+2}{Fe}$ 被氧化为$\overset{+3}{Fe}$;后者与 $C_2O_4^{2-}$形成配离子。由于 pH 增大,部分 Fe^{3+} 变成 $Fe(OH)_3$沉淀,加入 $H_2C_2O_4$,可以使 $Fe(OH)_3$溶解,同时得到的 Fe^{3+} 离子又与过量 $C_2O_4^{2-}$ 形成配合物,题中提出要在暗处进行,可推断所得化合物是不稳定的物质,在光照下会分解。既然见光都会分解,加热更会分解;所以不能用加热蒸发浓缩的方法得到 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$晶体。加入乙醇为什么会析出晶体?盐在水中的溶解度一般比其在乙醇中的溶解度大得多(乙醇的极性比水的极性小),加入乙醇可降低晶体的溶解度。虽然用硫酸亚铁铵(摩尔盐)与草酸作用可制得 $K_2C_2O_4$,但后者溶于水呈碱性(水解)。若将两种原料直接用于制所求物质,由于混合液显酸性,大多数 $C_2O_4^{2-}$ 与 H^+ 结合成弱酸 $H_2C_2O_4$,$C_2O_4^{2-}$ 离子浓度降低,配位能力降低,不易生成三草酸合铁(Ⅲ)酸钾。且由于含有较多 $(NH_4)_2SO_4$,加入乙醇时,析出的主要是 $(NH_4)_2SO_4$。

答案 (1)$6FeC_2O_4 + 3H_2O_2 + 6K_2C_2O_4 = 4K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 2\ Fe(OH)_3\downarrow$

$2Fe(OH)_3 + 3H_2C_2O_4 + 3\ K_2C_2O_4 = 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 6H_2O$

(2)在暗处是为了防止$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$见光分解。

(3)因为 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 见光分解,$H_2C_2O_4$受热分解,不能采取加热蒸发的方法。加乙醇是为了降低其在水中的溶解度,利于晶体析出。

(4)不可取。因溶液中有$(NH_4)_2SO_4$和 H_2SO_4,后者和 $C_2O_4^{2-}$ 结合成$H_2C_2O_4$,将阻碍配合反应进行。当加入乙醇时,$(NH_4)_2SO_4$可能析出。

例6 标准电极电位的高低可以表明物质在水溶液中其氧化态氧化性的强弱以及还原性的强弱。标准电极电位代数值越高,其氧化态氧化性越强,其还原态还原性越弱。

已知 $E^{\varnothing}(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77(V)$，

$E^{\varnothing}[(CN)_2/CN^-]=0.37(V)$，

$E^{\varnothing}(PbO_2,H^+/Pb^{2+})=1.46(V)$，

$E^{\varnothing}(Cl_2/Cl^-)=1.36(V)$。

Fe^{3+}具有中等强度的氧化性，又由于它具有空轨道，因此可以与许多具有孤对电子的离子形成配离子。如与 H_2O、Cl^-、SCN^-、F^-、$C_2O_4^{2-}$、CN^-等配合。CN^-在性质上与卤离子 X^- 相似，而$(CN)_2$则似游离卤素 X_2，故$(CN)_2$称为拟卤素。制备黄血盐 $K_4[Fe(CN)_6]$可以由 $FeSO_4$与 KCN 直接在溶液中作用而合成，但制备赤血盐 $K_3[Fe(CN)_6]$却不能用 Fe^{3+}离子与 CN^-直接作用而得，而是采用氧化剂 Cl_2或 H_2O_2将黄血盐氧化为赤血盐。

铅位于第 6 周期ⅣA 族，具有 +2，+4 两种氧化态，溶液中的无色 Pb^{2+}遇 S^{2-}生成溶于硝酸的黑色 PbS 沉淀，遇 CrO_4^{2-} 生成黄色沉淀（铬黄颜料），此反应很灵敏；棕色 +4 价氧化物是铅蓄电池的阳极材料，其氧化性很强，在酸性溶液中能把 Mn^{2+}氧化成 MnO_4^-。

今有稀盐酸、稀硫酸、稀硝酸、硫化钠、Pb、硫酸铁、硫酸亚铁、KCN、H_2O_2、$MnSO_4$、K_2CrO_4等试剂，请选择适当试剂，按要求回答下列问题：

（1）写出制备黄血盐的化学方程式＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（2）写出制备赤血盐的化学方程式＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（3）不能用 $Fe_2(SO_4)_3$与 KCN 直接制备赤血盐的原因是什么？＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿；

（4）证明一种红色固体 Pb_3O_4中含有 +2、+4 价两种铅离子的方法和现象是什么？

＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

解析　这是一道信息给予题，解题时应注意题给信息和已有知识的综合应用。根据电极电位的数值，可判断氧化性强弱为 $PbO_2>Cl_2>Fe^{3+}>(CN)_2$，还原性强弱为 $CN^->Fe^{2+}>Cl^->Pb^{2+}$，可推知 Fe^{3+}与 CN^-反应生成$(CN)_2$，所以不能用 $Fe_2(SO_4)_3$与 KCN 直接制备赤血盐，而是采用氧化剂 Cl_2或 H_2O_2将黄血盐氧化为赤血盐。铅有 +2、+4 两种价态，+2 的铅具有还原性，+4 的铅具有强氧化性，PbO_2不可与还原性的物质（如 HCl）接触。题中又给出了 Pb^{2+}和 Pb^{4+}检验的反应以及特征的颜色变化，问题可顺利解决。

答案　(1)$FeSO_4+6KCN=K_4[Fe(CN)_6]+K_2SO_4$

(2)$2K_4[Fe(CN)_6]+H_2O_2+H_2SO_4=2K_3[Fe(CN)_6]+K_2SO_4+2H_2O$

(3)因为从电极电势数据可以看出 Fe^{3+}离子可以氧化 CN^-，自身还原为

Fe^{2+},结果得不到赤血盐。$2Fe^{3+} + 2CN^- = 2Fe^{2+} + (CN)_2$。

(4)取 Pb_3O_4少许与稀硝酸完全反应生成无色溶液和棕色沉淀;过滤后,滤液(适度中和)加 $K_2Cr_2O_7$溶液有黄色沉淀 $PbCrO_4$,说明原 Pb_3O_4中有 +2 价铅。沉淀用硝酸酸化,加入 $MnSO_4$溶液并加热,溶液中出现 MnO_4^- 的紫色,显示 PbO_2有强氧化性,说明 Pb_3O_4中有 +4 价铅,或者把滤渣干燥后涂在铅板上与另一块铅板用导线连接,在稀硫酸中可以形成蓄电池的即为 PbO_2(+4 价铅)。

注意:(1)因 PbS 溶于硝酸,故不能用 Na_2S 检验 Pb^{2+};

(2)PbO_2不能用 HCl 酸化,以防止 Cl^-被氧化成 Cl_2。

例7 某固体混合物中可能含有 KI,$SnCl_2$,$CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeCl_3$,$CoCl_2$,$NiSO_4$。通过下列实验判断哪些物质肯定存在,哪些物质肯定不存在,并分析原因。

(1)取少许固体溶于稀硫酸中,没有沉淀生成。

(2)将盐的水溶液与过量氨水作用,有灰绿色沉淀生成,溶液为蓝色。

(3)将盐的水溶液与 KSCN 作用,无明显变化。再加入戊醇,也无明显变化。

(4)向盐的水溶液中加入过量的 NaOH 溶液有沉淀生成,溶液无明显颜色。过滤后向溶液缓慢滴加盐酸时,有白色沉淀生成。

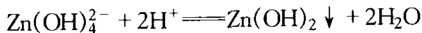
(5)向盐的溶液中滴加 $AgNO_3$溶液时,得到不溶于硝酸的白色沉淀。沉淀溶于氨水。

解析 由(1)可知,$CuSO_4$、、KI 不可能同时存在。

由(2)可知,存在 $FeCl_3$,$SnCl_2$可能存在。蓝色溶液可能是 $Cu(NH_3)_4^{2+}$,$Ni(NH_3)_6^{2+}$,即 $CuSO_4$和 $NiSO_4$存在一种或两种。

由(3)可知,加 KSCN 无明显颜色变化,说明 $FeCl_3$,$SnCl_2$共存。加入戊醇也无明显变化,说明 $CoCl_2$肯定不存在。

由(4)可知,加入过量的 NaOH 溶液时几乎无色,则肯定不存在 $CuSO_4$[$Cu^{2+} + 4OH^- = Cu(OH)_4^{2-}$(蓝色)]。考虑到(2)的结果,$NiSO_4$肯定存在。加盐酸酸化时,有白色沉淀生成,说明存在 $ZnSO_4$, $SnCl_2$中的一种或两种[$Fe(OH)_3$已滤出]。



$Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$



$Sn(OH)_4^{2-} + 2H^+ = Sn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$

由(5)可知,混合物中肯定不存在 KI,因 AgI 为黄色沉淀。沉淀溶于氨水,说明沉淀为 AgCl 或 Ag_2SO_4。

综合以上分析结果,混合物中肯定存在 $FeCl_3$,$SnCl_2$, $NiSO_4$;肯定不存在 $CuSO_4$,$CoCl_2$和 KI;而 $ZnSO_4$是否存在还需经进一步实验才能肯定。

例8 HgS是最难溶的硫化物，但可以溶于王水和浓Na_2S溶液。这两个反应中分别生成两种-2价配离子。试写出这两个离子方程式。

含汞废水的处理是环保工作的重要任务之一，常见的处理方法有化学沉淀法。它的主要步骤是在废水中加入一定量Na_2S，再加入$FeSO_4$，请说明这样做的理由。



解析 $3HgS + 8H^+ + 2NO_3^- + 12Cl^- \longrightarrow 3HgCl_4^{2-} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$



$HgS + S^{2-} \longrightarrow HgS_2^{2-}$

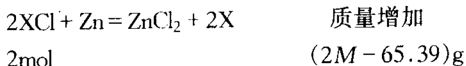
加入Na_2S是使Hg^{2+}与S^{2-}产生HgS沉淀。但含汞废水中Hg^{2+}含量不会太大，而为了使Hg^{2+}沉淀完全，仍需大量Na_2S。可过多Na_2S会使HgS溶解产生$[HgS_2]^{2-}$，加入$FeSO_4$是为了使它与过量的Na_2S反应生成FeS沉淀（另外，FeS可与悬浮的HgS形成共沉淀，使HgS颗粒变大，沉降完全）。

例9 某不活泼金属X在氯气中燃烧的产物Y，溶于盐酸得黄色溶液，蒸发结晶，得到黄色晶体Z，其中X的质量分数为50%。在500mL浓度为0.100mol/L的Y水溶液中投入锌片，反应结束时称得固体总质量比反应前增加4.95g。

则X是________；Y是________；Z是________。

解析 本题的关键在于不知道金属X在产物Y中的化合价，所以应分情况讨论。

若金属X的化合价为+1价，相对原子质量为M，则



$2XCl + Zn = ZnCl_2 + 2X$　　质量增加

2mol　　$(2M - 65.39)$g

$0.5L \times 0.100mol/L$　　4.95g

$2 \times 4.95 = (2M - 65.39) \times 0.05$　　解得$M = 131.695$（Xe，不合适）

同理，若金属X的化合价为+2价，可求得$M = 164.39$（镧系元素）

若金属X的化合价为+3价，可求得$M = 197.085$（Au）

若金属X的化合价为+4价，可求得$M = 229.78$（太大）

所以X为Au，Y为$AuCl_3$。

根据题意，Z的相对分子质量为$197 \times 2 = 394$，先去掉$AuCl_3$（303.5），剩下90.5，因Z是Y溶于盐酸得到的，很容易凑出是1个HCl和3个H_2O，

所以Z为$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$。

答案 X为Au，Y为$AuCl_3$，Z为$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$。



知识迁移和能力形成



1.(1)写出 Fe^{3+} 和 I^- 在溶液中的反应现象和反应方程式.

(2)有足量 F^- 时，Fe^{3+} 不和 I^- 反应，请说出原因。

(3)往(1)的溶液中加足量的 F^-，有什么现象？原因何在？

(4)在足量 2mol/L 的 HCl 溶液中加 Fe^{3+}、I^- 和 F^-，请说出反应现象，它可能和实验(2)的现象有何不同？

2.铬是典型的过渡元素，在不同的化合物中呈现不同的化合价，形成多种色彩鲜艳的化合物。

①将一种橙色的铬的化合物加热，除产生一种无色无臭的气体外，还得到一种绿色的氧化物。

②该绿色的化合物溶于冷的浓硫酸中，可得到紫色溶液。

③该绿色的化合物还能溶于浓的 NaOH 溶液中，得到深绿色的溶液。

④将上述溶液用盐酸中和到 pH 约为 4.6 时，能析出灰蓝色沉淀。

⑤向上述深绿色溶液中加入 H_2O_2，溶液转变为黄色。

(1)写出上述变化的化学方程式：

①__________ ②__________ ③__________

④__________ ⑤__________

(2)根据上述变化分析，铬的最高价氢氧化物的酸碱性如何？

3.称取含铅试样 0.500g，用 HNO_3 溶解，然后用 1mol/L NaOH 溶液将试液调至中性，加入足量 K_2CrO_4 溶液，铅完全生成铬酸铅沉淀①；将沉淀过滤洗净，用酸溶解，调节溶液为酸性②；再加入足量的 KI 溶液，释放出 I_2；③用 0.100mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至终点时④，消耗 30.0mL。已知 $M(Pb)=207g/mol$。

(1)写出上述①、②、③、④步主要离子反应方程式；

(2)写出该含铅试样中 Pb 的质量分数计算式和结果。

4.化合物 A 的焰色反应为黄色，遇盐酸有无色刺激性气体 C 放出，将硫粉加入沸腾的 A 溶液，反应后得化合物 B 的溶液，再对 B 作如下实验：

①取少量 B 的溶液滴加盐酸，溶液变浑浊，同时有气体 C 放出；

②在 pH 等于 7 或稍大于 7 的条件下将物质的量浓度相等的硝酸银溶液跟 B 的溶液以 2:1 的体积比混合，有白色沉淀生成，且沉淀的颜色逐渐发生如下变化：白→黄→黄棕→黑，在沉淀颜色发生变化的过程中，溶液逐渐显酸性，且酸性不断增强；

③另取少量硝酸银溶液，向其中不断地加 B 的溶液至过量，开始有白色沉淀生

成，后来沉淀逐渐消失，生成白色沉淀和沉淀消失的过程中，溶液的 pH 值基本保持不变。

(1)请写出下列反应的化学方程式：

①B 的生成______

②B 跟盐酸反应______

③生成白色沉淀______

④沉淀变色______

⑤白色沉淀消失______

(2)沉淀变色的过程中，溶液酸性不断增强的原因是______。

(3)沉淀颜色为何不断变化，最终成黑色，其原因是______。

5. 黑色化合物 A 不溶于水，溶于浓盐酸后得黄色溶液 B。用水稀释 B 则转化为蓝色溶液 C。向 C 中加入碘化钾溶液则有黄色沉淀 D 生成，再加入适量 $Na_2S_2O_3$ 溶液后，沉淀转化为白色，说明有 E 存在。E 溶于过量 $Na_2S_2O_3$ 溶液得无色溶液 F。若向 B 中通入二氧化硫后加水稀释则有白色沉淀 G 生成。G 溶于氨水后很快转为蓝色溶液，说明有 H 生成。请给出 A,B,C,D,E,F,G,H 所代表的化合物或离子。

6. 固体混合物中可能含有 $CuSO_4$，$ZnSO_4$，$AgNO_3$，$HgCl_2$，$SnCl_2$，NaCl。通过下列实验，判断哪些物质肯定存在，哪些物质肯定不存在，并分析原因。

(1)取少量混合物投入水中并微热，有白色沉淀生成，溶液最后为无色。

(2)将沉淀分离后与氨水作用，沉淀全部消失，溶液变为蓝色。向蓝色溶液中加过量盐酸，无沉淀生成。

(3)取(1)的溶液加适量氢氧化钠溶液，有白色沉淀生成。该白色沉淀溶于过量的氢氧化钠，但在氨水中只有部分溶解。

7. 1704 年，普鲁士染料厂的一位工人把牛血与草木灰在铁锅里一起焙烧，然后浸取、结晶，得到一种黄色晶体。其溶液与铁盐溶液混合得到了一种蓝色染料，称为普鲁士蓝，后来人们又发现了滕氏蓝。它们分别是鉴别 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的特征反应的产物。这两种物质实际上具有相同的化学式和晶体结构，它们的基本结构特征是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别占据立方体互不相邻的顶点，而 CN^- 离子位于立方体的棱上。

(1) 试写出上述鉴别 Fe^{2+}、Fe^{3+} 的离子方程式；

(2)根据晶体结构特点，推出其化学式(用最简单整数比表示)；

(3)此化学式带何种电荷？用什么离子与其结合成电中性的化学式？写出其化学式；

(4)请指出(3)中所添加的离子在晶体结构的什么位置？



8. 白色化合物A不溶于水和氢氧化钠溶液。A溶于盐酸得无色溶液B和无色气体C。向B中加入适量氢氧化钠溶液得白色沉淀D,D溶于过量的氢氧化钠溶液得无色溶液E。将气体C通入$CuSO_4$溶液有黑色沉淀F生成,F不溶于浓盐酸。白色沉淀D溶于氨水得无色溶液G。将气体C通入G中又有A析出。请给出A,B,C,D,E,F,G,所代表的化合物或离子,并给出相关的反应方程式。

9. 白色固体A为三种硝酸盐的混合物,进行如下实验:

(1)取少量固体A溶于水后,加NaCl溶液,有白色沉淀生成。

(2)将(1)的沉淀离心分离,离心液分成三份:一份加入少量Na_2SO_4,有白色沉淀生成;第二份加入K_2CrO_4溶液,有黄色沉淀生成;第三份加入NaClO有棕黑色沉淀生成。

(3)在(1)所得沉淀中加入过量氨水,白色沉淀部分溶解,部分转化为灰白色沉淀。

(4)在(3)所得离心液中加入过量硝酸,又有白色沉淀生成。

试确定A中含哪三种硝酸盐,并写出实验(2)、(3)的有关反应方程式。

10. 有机物的$KMnO_4$测定法是常用的分析方法。今移取乙二醇溶液25.00mL,在碱性溶液中加入0.04500mol/L $KMnO_4$ 50.00mL,反应完全后,将溶液酸化,这时有锰酸钾的歧化反应发生,加热溶液到约60℃,加入0.30000mol/L $Na_2C_2O_4$ 10.00mL,摇匀后用上述$KMnO_4$标准液回滴过量$Na_2C_2O_4$,耗去2.30mL,请回答:

(1)写出锰酸钾歧化的离子反应方程式;

(2)试求乙二醇试液的浓度(mol/L)。

11. 白色化合物A在煤气灯上加热转为橙色固体B并有无色气体C生成。B溶于硫酸得黄色溶液D。向D中滴加适量NaOH溶液又析出橙黄色固体B,NaOH溶液过量时,B溶解得无色溶液E。向D中通入SO_2得蓝色溶液F,F可使酸性高锰酸钾溶液褪色。将少量C通入$AgNO_3$溶液,有棕褐色沉淀G生成;通入过量的C后沉淀G溶解得无色溶液H。请给出各字母所代表的物质并给出相关的反应方程式。

12. 棕黑色粉末A不溶于水,将A与稀硫酸混合后加入H_2O_2并微热得无色溶液B。向酸性的B中加入些$NaBiO_3$粉末后得紫红色溶液C。向C中加入NaOH溶液至碱性后滴加Na_2SO_3溶液有绿色溶液D生成。向D中滴加稀硫酸又生成A和C。少量A与浓盐酸作用在室温下生成暗黄色溶液E,加热E后有黄绿色气体F和近无色的溶液G生成。向B中滴加NaOH溶液有白色沉淀H生成,H不溶于过量的NaOH,但在空气中H逐渐变为棕黑色。请给出各字母所代表的物质,并给出相关的反应方程式。

13. 高铁(Ⅵ)酸盐是新一代水处理剂,其制备方法有:①次氯酸盐氧化法(湿法),②高温过氧化物法(干法)等。

(1)①法是在碱性溶液中,用次氯酸盐氧化三价铁盐。试写出并配平这一反应式。

(2)②法是 $Na_2O_2/FeSO_4$体系在 N_2气流中于 700℃反应 1h,可得到高铁酸盐。已知反应过程中的失重率为 4.15%,试写出并配平这一反应式。

(3)②法要求混合 $Na_2O_2/FeSO_4$时,应在密闭干燥的容器中进行,为什么?

(4)高铁酸盐为什么可作水处理剂?它与氯源型净水剂(如漂白粉、漂粉精、二氯异氰尿酸钠等)相比,有何优越性?

14. 将浅蓝绿色晶体 A 溶于水后加入氢氧化钠溶液和 H_2O_2并微热,得到棕色沉淀 B 和溶液 C。B 和 C 分离后将溶液 C 加热有碱性气体 D 放出。B 溶于盐酸得黄色溶液 E。向 E 中加入 KSCN 溶液有红色溶液 F 生成。向 F 中滴加 $SnCl_2$溶液则红色褪去,F 转化为 G。向 D 中滴加赤血盐溶液有蓝色沉淀 H 生成。向 A 的水溶液中滴加 $BaCl_2$溶液有不溶于硝酸的白色沉淀生成。给出 A~H 所代表的主要化合物或离子。

15. 混合溶液 A 为紫红色。向 A 中加入浓盐酸微热得蓝色溶液 B 和气体 C。A 中加入 NaOH 溶液则得棕黑色沉淀 D 和绿色溶液 E。向 A 中通入过量 SO_2则溶液最后变为粉红色溶液 F。向 F 中加入过量氨水得白色沉淀 G 和棕黄色溶液 H。G 在空气中缓慢转变为棕黑色沉淀。将 D 与 G 混合后加入硫酸又得溶液 A。请给出 A~H 所代表的主要化合物或离子。并给出相关的反应方程式。

16. (1)铬鞣制剂可用 SO_2、大苏打或葡萄糖在 H_2SO_4介质中还原重铬酸钠,再调节 pH 值制得的,有效成分为铬的碱式盐。请写出相应的离子方程式。

(2)鞣革厂废水中含大量有毒的 Cr^{3+},直接排放将给环境造成严重污染,某学者提出以下处理方案:

a. 用 Na_2CO_3将废水调至弱碱性;

b. 过滤,得到含大量有机物的污泥,将其与普通黏土按一定比例混合,制成砖胚;

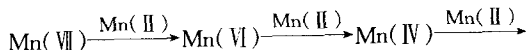
c. 将砖胚烧制成砖,烧制过程中,前期通入补充了 O_2的空气,后期限制空气流入量。

① 写出 a 步的离子方程式,为什么不用氨水调节 pH?

②c 步为何如此控制空气量?

③ 此方案中,烧制的砖中仍含大量铬,为什么不污染环境?

17. Mn^{2+}离子是 $KMnO_4$溶液氧化 $H_2C_2O_4$的催化剂。有人提出该反应的历程为:

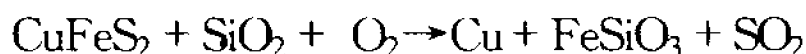

$$Mn(VII)\xrightarrow{Mn(II)}Mn(VI)\xrightarrow{Mn(II)}Mn(IV)\xrightarrow{Mn(II)}$$



$Mn(III) \xrightarrow{C_2O_4^{2-}} Mn(C_2O_4)_n^{3-n} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$

请设计2个实验方案来验证这个历程是可信的(无须给出实验装置,无须指出选用的具体试剂,只需给出设计思想)。

18. 用黄铜矿炼铜按反应物和生成物可将总反应写成:



$CuFeS_2 + SiO_2 + O_2 \rightarrow Cu + FeSiO_3 + SO_2$

事实上冶炼反应是分步进行的。

(1)黄铜矿在氧气作用下生成硫化亚铜和硫化亚铁;

(2)硫化亚铁在氧气作用下生成氧化亚铁,并与二氧化硅反应生成矿渣;

(3)硫化亚铜与氧气反应生成氧化亚铜;

(4)硫化亚铜与氧化亚铜反应生成铜。

回答下列问题:

(1)写出上述各个分步反应(1,2,3,4)的化学方程式。

(2)写出配平的总反应方程式。

(3)据最新报道,有一种叫 Thibacillus ferroxidans 的细菌在氧气存在下可以将黄铜矿氧化成硫酸盐。反应是在酸性溶液中发生的。试写出配平的化学方程式。



19. 100.00mL SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的溶液与80.00mL浓度为0.0500mol/L的 K_2CrO_4 的碱性溶液恰好反应,反应只有一种含硫产物和一种含铬产物;反应产物混合物经盐酸酸化后与过量的 $BaCl_2$ 溶液反应,得到白色沉淀,沉淀经过滤、洗涤、干燥后称量,质量为0.9336g。

相对原子质量:S 32.06　Cr 51.996　O 15.999　Ba 137.34

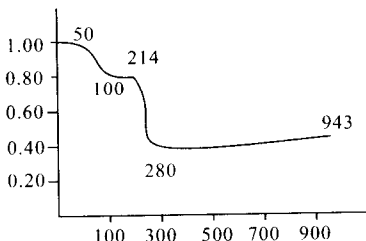
(1)写出原始溶液与铬酸钾溶液反应得到的含硫产物和含铬产物的化学式。

(2)计算原始溶液中 SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的浓度

20. 将固体 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 放在一个可以称出质量的容器里加热,固体质量随温度变化的关系如图所示。纵坐标是固体的相对质量。

(相对原子质量:H 1.0,　C 12.0,　O 16.0,　Mn 55.0)

说出在下列五个温度区间各发生什么变化,并简述理由:



0~50℃;50~100℃;100~214℃;214~280℃;280~943℃

21. 贮存的HI溶液和空气中 O_2 作用出现的黄色,可在加入一些Cu粉或通入少量

H_2S后，过滤又得无色溶液，前者生成白色CuI沉淀，后者形成单质硫。

(1)经Cu粉或H_2S处理所得无色HI溶液的浓度比原HI溶液(未经O_2氧化，未用Cu或H_2S处理的)浓度大、小或不变，简述理由(设溶液体积保持不变)

______

(2)又知Cu^{2+}能氧化I^-为I_2，Cu^{2+}和I^-反应的离子方程式为：______

(3)H_2S和I^-(两者的物质的量浓度相近)中还原性更强的是：______

(4)Cu^{2+}和H_2S相遇时，是否有S生成______；

主要原因是：______

22. 黄铜是一种铜锌合金，除含铜和锌外，还含有少量铅、铁等杂质。为了测定黄铜中铜的百分含量，实验共分为五步完成：①用2:1的浓硝酸在加热条件下溶解黄铜屑，使Cu、Zn、Pb、Fe转化成Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}进入溶液；②用2:1的氨水中和溶液中过量的硝酸(用弱酸调pH值确保各种金属阳离子不沉淀)，并无损移入250mL锥形瓶中；③称取黄铜屑0.1g放入小烧杯中；④加入NH_4HF_2溶液，使Fe^{3+}变成不参与反应的$[FeF_6]^{3-}$离子，然后再加入过量KI溶液；⑤用浓度为0.06mol/L的$Na_2S_2O_3$溶液滴定至溶液呈浅黄色时，加入0.2%的淀粉溶液作指示剂继续滴定至终点。滴定反应方程式为：$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$。重复滴定3次，平均耗用$Na_2S_2O_3$溶液为15.80mL。

(1)用编号填出实验步骤的正确操作顺序为______。

(2)根据已知事实写出测定含铜量过程中加入KI溶液后发生反应的离子方程式：______

(3)根据已知数据写出计算含铜量的数学式______。

(4)本实验用到的化学仪器(滴管、玻棒、酒精灯除外)有______。

(5)如果不加NH_4HF_2会使测定结果______(填偏高、偏低、无影响)，原因是______。

(6)溶液中Pb^{2+}、Zn^{2+}不影响实验结果的原因是______。

23. 将$CoCl_2 \cdot 6H_2O$在N_2气氛下与KCN作用，欲得到顺磁性的产物A，结果得到红色抗磁性的固体B，反应方程式为$CoCl_2 \cdot 6H_2O +$ KCN水溶液 $\xrightarrow{N_2气氛}$ 溶液绿色 $\xrightarrow{E+OH^-}$ 固体B，但将B溶于水形成溶液B又转化为顺磁性的C，已知C可以发生如下反应：C $\xrightarrow{Cl_2}$ 溶液 $\xrightarrow{E+OH^-}$ D，D是一种不含结晶水的钾盐，其含钾质量分数为34.3%。

(1)写出A、B、C、D的化学式及B的阴离子的空间结构。

(2)由C→D的反应历程类似于有机反应中的自由基反应，试写出C→D的反

应机理。

(3)D也可以用另一种方法合成:E + CN^-(过量)→F↑ + D。F是一种常见的在工农业生产中有重要用途的气体,E是一种含两种配体的Co(Ⅲ)配合物,F是其中一种配体。

① 写出E、F的化学式。

②CN^-是一种很强的配体,而它只取代E中的F配体,不取代另一种配体,这是因为反应的机理:溶液中微量的Co^{2+}是此反应的催化剂,写出此反应的机理,并解释机理的合理性(提示:$[Co(CN)_5]^{3-}$是一种强还原剂)。

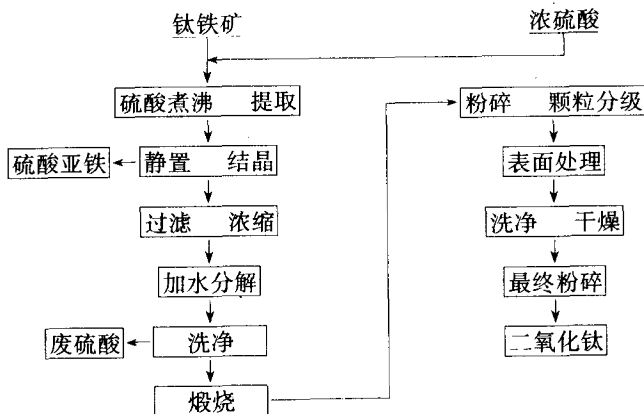
24.二氧化钛在现代社会里有广泛的用途,它的产量是一个国家国民经济发展程度的标志。我国至今产量不足,尚需进口二氧化钛。硫酸法生产二氧化钛的简化流程如下框图所示(注:钛铁矿的化学式为$FeTiO_3$)。

(1)指出在框图的何处发生了化学反应,并写出配平的化学方程式。

(2)硫酸法生产二氧化钛排出的废液直接排放将对环境有哪些不利的影响?请指出三点。

(3)提出一种处理上述流程废水的方法。

(4)氯化法生产二氧化钛是以金红石(TiO_2)为原料,氯气可以回收循环使用,你能写出有关的化学方程式吗?请对比硫酸法和氯化法的优缺点。



第三部分　有机化学基础

第一章　烃

竞赛要求

烷

命名(IUPAC) …… 1
丁烷的异构体 …… 1
物理性质的趋势 …… 1
取代(例如与 Cl_2)
—产物 …… 1
—自由基 …… 2
—链反应的引发与终止 …… 2

环烷

命名 …… 1
—小环的张力 …… 2
—椅式/船式构型 …… 2

烯

平面结构 …… 1
E/Z(cis/tranns)异构 …… 1
与 Br_2, HBr 的加成——产物 …… 1
——马可尼可夫规则 …… 2

炔

线性结构 …… 1
酸性 …… 2

芳香烃

苯的化学式 …… 1
电子的离域 …… 1
共振的稳定化作用 …… 1
第一取代基的效应：
——反应性 …… 2
——取代的定向 …… 2

取代效应的解释 …………………………………………………………………… 2

说明：

组 1：这些论题是绝大多数中学化学大纲里有的。

组 2：这些论题是许多中学化学大纲里有的；若大纲里没有，预期各国应向参赛学生介绍。

大纲是采取举例的方式来明确知识点的层次，重在体现知识点的不同层次，不能说大纲里没有列入的知识点就不属于竞赛内容。全国初赛与大纲一级知识水平大致吻合，决赛（冬令营）应与大纲一、二级知识水平大致吻合。

知识精讲和能力培养

一、烷烃

（一）烷烃的命名

1 普通命名法

烷烃的名称用烷，碳原子数从 1～10 用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）表示，10 以上用数字表示。表 3-1-1 列出一些正烷烃的中英文名称：

表 3-1-1　正烷烃的名称

构造式	中文名	英文名	构造式	中文名	英文名
CH_4	甲烷	methane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	正辛烷	n-octane
CH_3CH_3	乙烷	ethane	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	正壬烷	n-nonane
$CH_3CH_2CH_3$	丙烷	propane	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	正癸烷	n-decane
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	正丁烷	n-butane	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	正十一烷	n-undecane
$CH_3(CH_2)_3CH_2$	正戊烷	n-pentane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	正十二烷	n-dodecane
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	正己烷	n-hexcane	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	正十三烷	n-tridecane
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	正庚烷	n-heptane	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	正二十烷	n-eicosane

为了区分同分异构体，常用一些词头来表示，如正表示直链烷烃，异表示具有 $(CH_3)_2CH$—结构的异构体，新表示具有 $(CH_3)_3CCH_2$—结构的异构体。如：

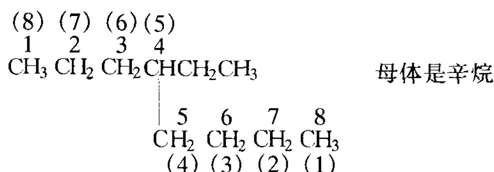
$(CH_3)_2CHCH_3$ 异丁烷、$(CH_3)_4C$ 新戊烷、$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ 异戊烷、

$(CH_3)_3CCH_2CH_3$ 新己烷、$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ 异己烷、

用正、异、新可以区别烷烃中具有五个碳原子以下的同分异构体，如六个碳原子的化合物就有五个同分异构体，除用正、异、新表示其中的三个化合物外，尚有两个无法加以区别，故此命名法只适用于简单的化合物。

IUPAC 命名法

(1)选择一个最长的碳链作为主链,按这个链所含的碳原子数称为某烷,并以此作为母体,例如:



母体是辛烷

(2)主链的碳原子编号从靠近支链(或称取代基,为各种碳氢化合物中去掉一个氢后的烃基以及各种官能团)的一端开始,依次用阿拉伯数字标出,使支链位号最小。如上述括号内的编号是错误的,正确的是支链在 4 位。

(3)把支链的名称写在该烷烃名称的前面,再把支链的位号写在最前面,中间加一短横线"-",上述结构称为 4-乙基辛烷(读为 4 位乙基辛烷)。下面的写法是错误的:4-乙基-辛烷;(基与母体之间不需用横线隔开)

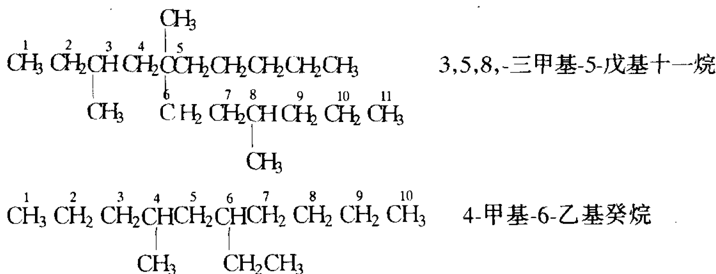
表 3-1-2 列出一些常见烷基的普通命名法及 IUPAC 命名法,表中所列出的这些烷基,其普通命名法在 IUPAC 命名法中也保留使用。括号中的基字,可以省掉,也可以保留。如要保留,则不用括号。

表 3-1-2　一些常见的烷基的名称

烷基	普通命名法			IUPAC 命名法		
	中文名	英文名	简写	中文名	英文名	简写
$—CH_3$	甲基	methyl	Me	甲基	methyl	Me
$—CH_2CH_3$	乙基	ethyl	Et	乙基	ethyl	Et
$—CH_2CH_3CH_3$	正丙基	n-propyl	n-Pr	丙基	propyl	Pr
$—CH(CH_3)CH_3$	异丙基	isopropyl	i-Pr	1-甲(基)乙基	1-methylethyl	
$—CH_2(CH_2)_2CH_3$	正丁基	n-butyl	n-Bu	丁基	butyl	Bu
$—CH(CH_3)CH_2CH_3$	二级丁基 (仲丁基)	sec-butyl	sec-Bu (s-Bu)	1-甲(基)丙基	1-methylpropyl	
$—CH_2CH(CH_3)_2$	异丁基	isobutyl	i-Bu	2-甲(基)丙基	2-methylpropyl	

烷基	普通命名法			IUPAC命名法		
	中文名	英文名	简写	中文名	英文名	简写
$-C(CH_3)_3$	三级丁基（叔丁基）	tert-butyl	tert-Bu (t-Bu)	1,1-二甲(基)乙基	1-dimethylethyl	
$-CH_2(CH_2)_3CH_3$	正戊基	n-pentyl		戊基	pentyl	
$-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$	异戊基	isopentyl		3-甲·基)丁基	3－methylbutyl	
$CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$ CH_3	新戊基	neopentyl		2,2-二甲(基)丙基	2,2-dimethylpropyl	
$-(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_3$	新己基	neohexyl		3,3-二甲(基)丁基	3,3-dimethylbutyl	
$-CH_2(CH_2)_2CCH_3$ HCH₃	异己基	isohexyl		4-甲(基)戊基	4-methylpentyl	

(4)如果含有几个相同的支链，则在支链前加上二、三、四、五、六等中文数字来表明支链的数目，表示支链位置的两个或几个阿拉伯数字之间应加一逗号（不用圆点）。如有几个不同的支链，其列出顺序按中国化学会"有机化学命名原则"规定，按顺序规则中顺序较小的那个支链（或原子、基团）列在前，较大的列后。如：



(5)如果两个不同取代基所取代的位置按两种编号法位号相同时，中文命名

时按顺序规则中顺序较小基团一端编号：

$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

4-丙基-7-异丙基十一烷

(6)如支链上还有取代基，则从主链相连的碳原子开始，将支链的碳原子依次编号，支链上取代基的位置就由这个编号所得的位号表示。把这个取代基的位号写在支链位号的后面和支链名称的前面，例如：

$$\begin{array}{l} {}^{11}CH_3-{}^{10}CH_2-{}^{9}CH(CH_3)-{}^{8}CH_2-{}^{7}CH(CH_3)-{}^{6}CH[{}^{1'}CH_2{}^{2'}CH(CH_3){}^{3'}CH_3]-{}^{5}CH_2-{}^{4}CH_2-{}^{3}CH_2-{}^{2}CH(CH_3)-{}^{1}CH_3 \end{array}$$

2,7,9-三甲基-6-(2-甲丙基)十一烷 或 2,7,9-三甲基-6-异丁基十一烷

(7)复杂烷烃如有两个以上等长的碳链，可按下列原则选择主链：

①选具有支链数目最多的为主链：

如下面有机物可有三种主链等长，其命名是选支链最多的编号命名

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH[CH_2CH(CH_3)CH_3]-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

2,5-二甲基-4-(2-甲丙基)庚烷

②选支链位号最小的主链：

上例也有三种主链等长的编号，其中有两种位次编号最小，命名也相同。

附：

1 有机化合物中的四种不同碳原子

$$\begin{array}{ccccccc} & & (\text{i})\ CH_3 & & (\text{i})\ CH_3 & & H \\ & & |\ (\text{iv}) & & |\ (\text{iii}) & & |\ (\text{ii}) \\ (\text{i})\ CH_3 & - & C & - & C & - & C - CH_3\ (\text{i}) \\ & & | & & | & & | \\ & & CH_3\ (\text{i}) & & H & & H \end{array}$$

(ⅰ)与一个碳相连，是一级碳原子，用1℃表示(或称伯碳，primary)，1℃上氢称一级氢，用1°H表示。

（ⅱ）与两个碳相连，是二级碳原子，用2℃表示（或称仲碳，secondary），2℃上氢称二级氢，用2°H表示。

（ⅲ）与三个碳相连，是三级碳原子，用3℃表示（或称叔碳，tertiary），3℃上氢称三级氢，用3°H表示。

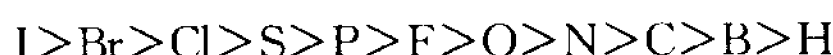
（ⅳ）与四个碳相连，是四级碳原子，用4℃表示（或称季碳，quaternary）。

如表2-2中的二级丁基  $-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$，其自由价在二级原子上；三级丁基 $(CH_3)_3C-$，其自由价在三级碳原子上，其他类似。

顺序规则

是为了表达某些化合物的立体化学关系，须决定有关原子或基团的排列顺序，其方法称为顺序规则。中文命名利用顺序规则规定基团列出顺序。顺序规则主要内容如下：

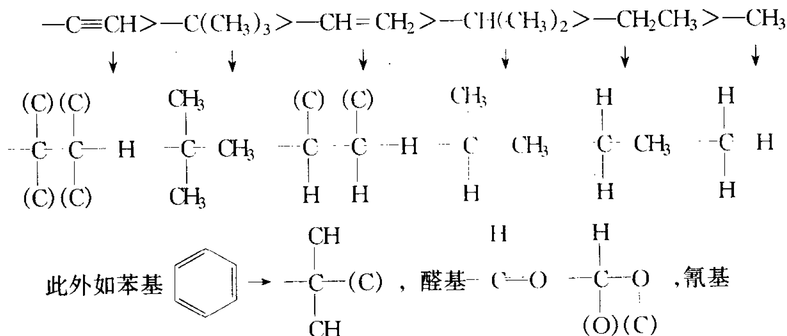
①将单原子取代基按原子序数大小排列，原子序数大的顺序大，原子序数小的顺序小，有机化合物小常见的元素其顺序由大到小排序如下：

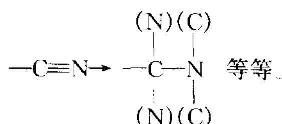

I>Br>Cl>S>P>F>O>N>C>B>H

在同位素中质量高的顺序大。

②如果两个多原子基团的第一个原子相同，则比较与它相连的其它原子，比较时，按原子序数排列，先比较最大的，仍相同，再顺序比较居中的、最小的。如 $-CH_2Cl$ 与 $-CHF_2$，第一个均为碳原子，再按顺序比较与碳相连的其他原子，在 $-CH_2Cl$ 中为 $-C(Cl,H,H)$，在 $-CHF_2$ 中为 $-C(F,F,H)$，Cl比F大，故 $-CH_2Cl$ 顺序大。如果有些基团仍相同，则沿取代链逐次相比。

③含有双键或叁键的基团，可认为连有两个或叁个相同的原子，例如下列基团排列顺序大小为：





(二)烷烃的物理性质

1 熔沸点

在室温下,含有1～4个碳原子的烷烃为气体;含有5～16个碳原子的为液体;从含有17个碳原子的正烷烃开始为固体,但直至含有60个碳原子的正烷烃(熔点99℃),其熔点都不超过100℃。

正烷烃的沸点随相对分子质量的增加而升高,这是因为分子运动所需的能量增大,分子间的接触面(即相互作用力)也增大。低级烷烃每增加一个CH_2,相对分子质量变化较大,沸点也相差较大,高级烷烃相差较小,故低级烷烃比较容易分离,高级烷烃分离困难得多。

在同分异构体中,分子结构不同,分子接触面积不同,相互作用力也不同,正戊烷沸点36.1℃,2-甲基丁烷沸点25℃,2,2-二甲基丙烷沸点只有9℃。图3-1-1为分子间接触面积的示意图。

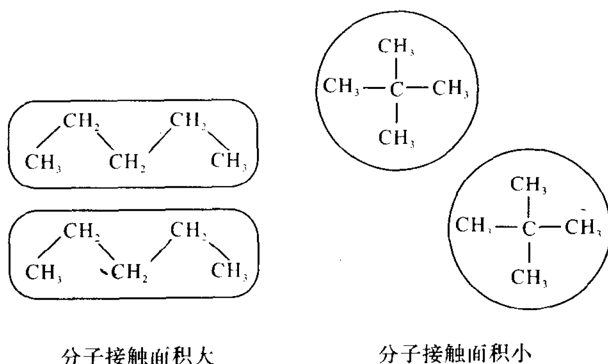


图3-1-1 分子接触面积示意图

叉链分子由于叉链的位阻作用,其分子不能像正烷烃那样接近,分子间作用力小,沸点较低。

固体分子其熔点也随相对分子质量增加而增高,这与质量大小及分子间作用力有关外,还与分子在晶格中的排列有关,分子对称性高,排列比较整齐,分子间吸引力大,熔点就高。在正烷烃中,含单数碳原子的烷烃其熔点升高较含双数碳原子的少,如图3-1-2所示:

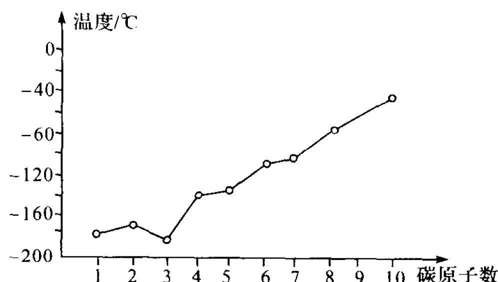


图 3-1-2　正烷烃的熔点

通过 X 光衍射方法分析，固体正烷烃晶体为锯齿形，在单数碳原子齿状链中两端甲基同处在一边，如正戊烷 ，双数碳链中两端甲基不在同一边，如正己烷 ，双数碳链彼此更为靠近，相互作用力大，故熔点升高值较单数碳链升高值较大一些。

2. 溶解性

所有烷烃，由于 σ 键极性很小，以及分子偶极矩为零，是非极性分子。根据相者相溶原则，烷烃溶于非极性溶剂如四氯化碳、烃类化合物等，不溶于极性溶剂如水。

3. 密度

烷烃的密度随相对分子质量增大而增大，这也是分子间相互作用力的结果，密度增加到一定数值后，相对分子质量增加而密度变化很小。

(三)烷烃的结构

烷烃碳原子都是用 sp^3 杂化轨道，键角≈109.5°，甲烷的四个 sp^3 杂化轨道分别与四个氢原子的 s 轨道重叠，形成四个完全相等的 σ 键，碳原子位于中心，四个氢原子分别位于正四面体的四个顶点，四个 σ 键的夹角完全相等，C—H 键长为 109.1pm。图 3-1-3 所示是甲烷分子的模型：(ⅰ)是碳原子和四个氢原子结合的模型；(ⅱ)代表碳原子的四个 sp^3 杂化轨道和四个氢的 1s 轨道形成甲烷的情形；(ⅲ)是一个简单的表示方法——伞形式；(ⅳ)球棍模型。

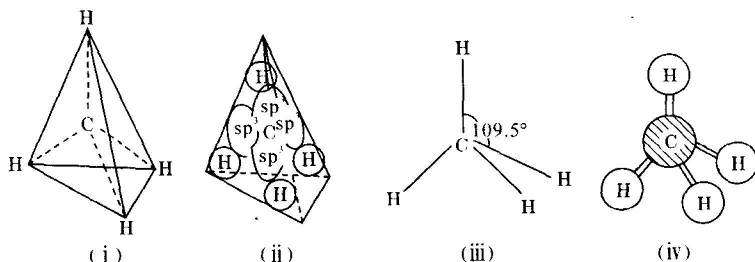


图 3-1-3　甲烷分子的模型

图 3-1-4 所示是另一种叫作斯陶特(Stuart,H. A.)模型,它是按照各种原子半径和键与键之间的长度及角度比例设计出来的。图 3-1-4(ⅰ)是饱和碳原子按照一定的角度切去了四面,(ⅱ)是氢原子,(ⅲ)是一个碳原子和四个氢原子组成的甲烷模型。

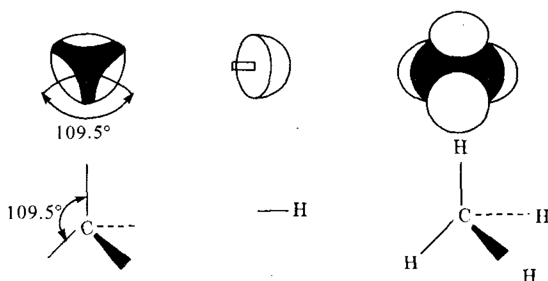


图 3-1-4 碳原子、氢原子及
甲烷分子的斯陶特模型

丙烷的斯陶特模型如图 3-1-5 所示。四个碳原子的烷烃,碳架就有两种排列方式,即有碳架异构体,具有直链的称正丁烷,具有叉链的称异丁烷,它们的斯陶特模型如图 3-1-6 所示:

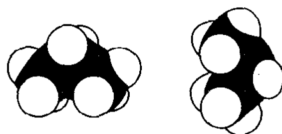
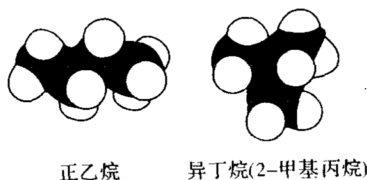


图 3-1-5 丙烷的斯陶特模型



正乙烷　　异丁烷(2-甲基丙烷)

图 3-1-6 丁烷异构体的斯陶特模型

异构体数目的增长,远比碳原子数增加得快,有关数字如表 3-1-3 所示:

表 3-1-3 烷烃的可能异构体数目

碳原子数	分子式	名称	可能的异构体数目	碳原子数	分子数	名称	可能的异构体数目
1	CH_4	甲烷	1	8	C_8H_{18}	辛烷	18
2	C_2H_6	乙烷	1	9	C_9H_{20}	壬烷	35
3	C_3H_8	丙烷	1	10	$C_{10}H_{22}$	癸烷	75
4	C_4H_{10}	丁烷	2	11	$C_{11}H_{24}$	十一烷	159
5	C_5H_{12}	戊烷	3	12	$C_{12}H_{26}$	十二烷	355
6	C_6H_{14}	己烷	5	20	$C_{20}H_{42}$	二十烷	366319
7	C_7H_{16}	庚烷	9	30	$C_{30}H_{62}$	三十烷	4111×10^9

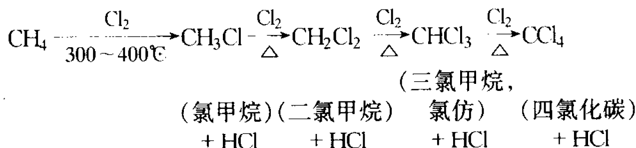
表 3-1-3 中所列的可能异构体的数目只是用数学方法推算出来的。含十个碳原子以上的烷烃的所有异构体,在自然界中究竟有多少,现尚不知,还没有完全发现,也没有用人工的方法全部合成。相对分子质量越高时,同系物的性质越近似。但它们的物理性质如熔点、沸点、密度及光谱等不同。

(四)烷烃的化学性质

1 取代反应

是指烷烃中的氢原子被其他原子或基团所取代。这里讨论烷烃中的氢原子被卤原子取代,因此也称卤化反应。卤化反应主要是氯化与溴化,比较有实用意义的是氯化,碘不易发生碘化反应。

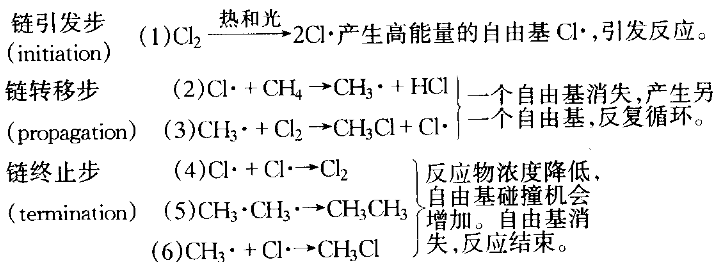
(1)甲烷的氯化



甲烷在紫外光或热(250~400℃)作用下,与氯反应得各种氯代烷:

如果控制氯的用量,用大量甲烷,主要得到氯甲烷;如用大量氯气,主要得到四氯化碳。工业上通过精馏,使混合物一一分开。以上几个氯化产物,均是重要的溶剂与试剂。

甲烷氯化反应的事实是:①在室温暗处不发生反应,②高于 250℃ 发生反应,③在室温有光作用下能发生反应,④用光引发反应,吸收一个光子就能产生几千个氯甲烷分子,⑤如有氧或有一些能捕捉自由基的杂质存在,反应有一个诱导期,诱导期时间长短与存在这些杂质多少有关。根据以上事实,提出这个反应的反应机制是:



这种反应称自由基型的链反应。所谓链反应(chain reaction)是在反应过程中形成活性中间体(此反应中为自由基,如步(2)、(3)中的 $CH_3\cdot$),这种活性中间体如接力赛一样,不断地传递下去,像一环接一环的链(步(2)、(3)像一个环,步(3)

中产生 Cl·，又在步(2)中反应，很多环连接成链)，活性中间体消失了，反应也就停止(如步(4)、(5)、(6))，这就是链反应。由于活性中间体是自由基，如 $O_2 + CH_3\cdot \rightarrow CH_3OO\cdot$。$CH_3OO\cdot$ 活泼性远不如 $CH_3\cdot$，几乎使反应停止，待氧消耗完后，自由基链反应立即开始，这就是自由基反应现一个诱导期的原因。一种物质，即使有少量存在，就能使反应减慢停止，这种物质称为阻抑剂。上述氧与杂质就起这种阻抑的作用，这是自由基反应的特征。

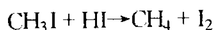
(2)甲烷的卤化

在同类型反应中，可以通过比较决定反应速率一步的活化能大小，了解反应速率的大小：

$X\cdot + CH_3—H \rightarrow CH_3\cdot + H—X$	$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$	$Ea/kJ\cdot mol^{-1}$
F	−128.9	+4.2
Cl	+7.5	+16.7
Br	+73.2	+75.3
I	+141	>+141

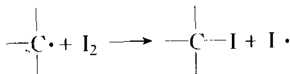
氟与甲烷反应是大量放热的，但仍需 $+4.2kJ\cdot mol^{-1}$ 活化能，一旦发生反应，大量的热难以移走，破坏生成的氟甲烷，而得到碳与氟化氢，因此直接氟化的反应难以实现。碘与甲烷反应，需要大于 $141kJ\cdot mol^{-1}$ 的活化能，反应难以进行。氯化只需活化能 $+16.7kJ\cdot mol^{-1}$，溴化只需 $+75.3kJ\cdot mol^{-1}$，故卤化反应主要是氯化、溴化。氯化反应速率大于溴化。

碘不能与甲烷发生取代反应生成碘甲烷，但其逆反应很容易进行：



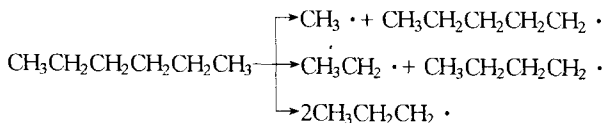
$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$

自由基链反应中加入碘，它可以使反应中止：

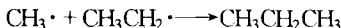


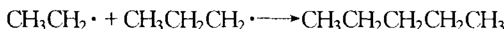
烷烃的热裂

烷烃在无氧存在下，在高温(800℃左右)碳碳键可以断裂，大分子化合物变为小分子化合物，这个反应称为热裂(pyrolysis)。石油加工后除得汽油外，还有煤油、柴油等相对分子质量较大的烷烃，通过热裂反应，可以变成汽油、甲烷、乙烷、乙烯、丙烯等小分子的化合物，其过程很复杂，产物也复杂，碳碳键、碳氢键均可断裂，断裂时可以在分子中间，也可以在分子旁边，分子愈大，愈易断裂，热裂后的分子还可以再进行热裂。热裂反应的反应机制是热作用下的自由基反应，所用的原料是混合物，现用己烷为例说明如下：

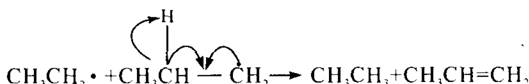


热裂后产生的自由基可以互相结合，如：

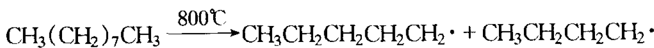




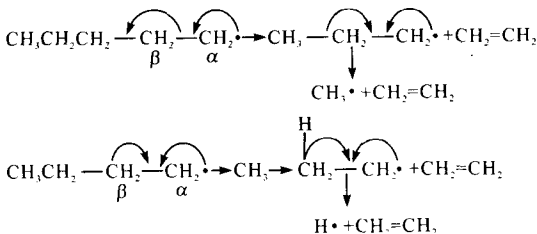
也可以碳氢键断裂，产生烯烃，下面鱼钩箭头（ ）表示单电子转移：



目前用热裂反应生产乙烯，世界规模年产数千万吨，我国目前年产 220 万吨（1991 年），而且还在不断增长。各国所用烷烃原料不同，产物也有差别，如用石脑油为原料热裂后可得甲烷 15%、乙烯 31.3%、乙烷 3.4%、丙烯 13.1%、丁二烯 4.2%、丁烯和丁烷 2.8%、汽油 22%、燃料油 6%，尚有一些少量其它产品。今以石脑油中典型化合物壬烷为例说明：



一般在碳链中间较易断裂，然后再产生一系列的 β－断裂：

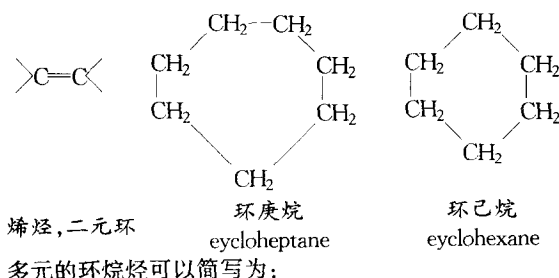


二、环烷烃

（一）环烷烃的命名

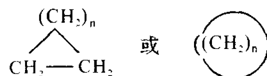
将链形烷烃两头的两个碳原子各用一价相互结合，即形成一个环状结构，叫做环烷烃(cycloalkane)。这类化合物又称为脂环化合物，因为从性质上看，它与链形化合物有许多相似之处。所有各类脂环化合物，都可看作是环烷烃的衍生物。环烷烃按环的大小，分为①小环：三、四元环，②普通环：五至七元环，③中环：八至十一元环，④大环：十二元环以上。环烷烃的通式是 C_nH_{2n}，与烯烃互为异构体。如果仅从形式上看，烯烃与环烷烃十分相象，前者可以看作是两个相邻的碳原子

各以两价彼此结合，成为一个由两个碳原子形成的“环”，这个最小的“环”可以称为“二元环”；后者是由三个或三个以上的碳原子彼此结合而成的环，它们相应地称为三元环或多元环。这些环烷烃按碳原子的数目称为环某烷：

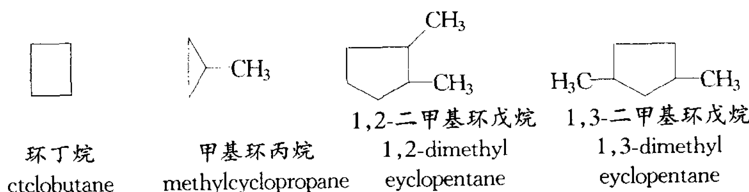


烯烃，二元环　　环庚烷 eycloheptane　　环己烷 eyclohexane

多元的环烷烃可以简写为：

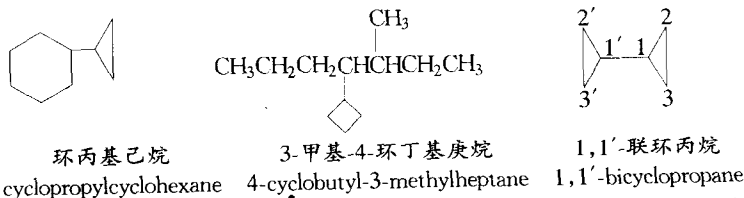


环烷烃除与烯烃互为异构体外，环状化合物之间也可互为异构体，下面为两对碳架异构体：



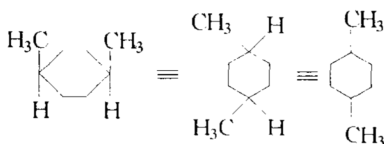
环丁烷 ctclobutane　　甲基环丙烷 methylcyclopropane　　1,2-二甲基环戊烷 1,2-dimethyl eyclopentane　　1,3-二甲基环戊烷 1,3-dimethyl eyclopentane

环状化合物上带有不太大支链时，一般以环作为母体化合物；如果分子内有大环与小环，以大环作母体，小环作取代基；对于比较复杂的化合物，或环上所带的支链不易命名时，环也可以作为取代基；两个相同的环连结在一起也可如下命名：



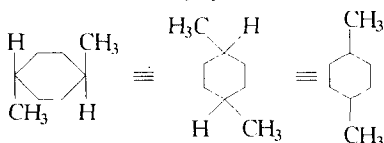
环丙基己烷 cyclopropylcyclohexane　　3-甲基-4-环丁基庚烷 4-cyclobutyl-3-methylheptane　　1,1′-联环丙烷 1,1′-bicyclopropane

bi 为双或二的意思。此外环烷烃还有顺反异构体，两个取代基在环同一侧面的称顺(cis，拉丁文，在一边的意思)，两个取代基不在环同一侧的称反(trans，拉丁文，不在一边之意)：



顺-1,4-二甲基环己烷

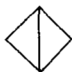
cis-1,4-dimethylcyclohexane



反-1,4-二甲基环己烷

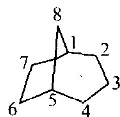
trans-1,4-dimethylcyclohexane

桥环烃(bridged hydrocarbon)是共用两个或两个以上碳原子的多环化合物,共用的碳原子称为桥头碳,两个桥头碳之间可以是碳链,也可以是一个键,称为桥。将桥环烃变为链形化合物时,要断裂碳链,如需断两次的桥环烃称为二环(bicyclo),断三次的称三环(tricyclo)等等,然后将桥头碳之间的碳原子数(不包括桥头碳)由多到少顺序列在方括弧内,数字之间在右下角用圆点隔开,最后写上包括桥头碳在内的桥环烃碳原子总数的烷烃的名称。如桥环烃上有取代基,则列在整个名称的前面,桥环烃的编号是从第一个桥头碳开始,从最长的桥编到第二个桥头碳,再沿次长的桥回到第一个桥头碳,再按桥渐短的次序将其余的桥编号,如编号可以选择,则使取代基的位号尽可能最小:



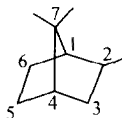
二环[1.1.0]丁烷

bicyclo[1.1.0]butane



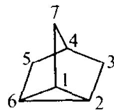
二环[3.2.1]辛烷

bicyclo[3.2.1]octane



2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷

2,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hepatane



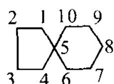
三环[2.2.1.$0^{2,6}$]庚烷

tricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptane

如上式三环烃中,在 2,6 位中间无碳原子,因此用零表示,在零的右上角标明位

号,位号中间用逗号隔开。

螺环烃(spiro hydrocarbon)是指单环之间共用一个碳原子(称螺原子)的多环烃,英文用 spiro 表示螺。螺环的编号是从螺原子上的小环开始顺序编号,由第一个环顺序编到第二个环,命名时先写词头螺,再在方括弧内按编号顺序写出除螺原子外的环碳原子数,数字之间用圆点隔开,最后写出包括螺原子在内的碳原子数的烷烃名称,如有取代基,在编号时应使取代基位号最小,取代基位号及名称列在整个名称的最前面:



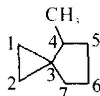
螺[4.5]癸烷

spiro[4.5]decane



螺[5.5]十一烷

spiro[5.5]undecane

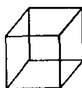


4-甲基螺[2.4]庚烷

4-methylspiro[2.4]hetane

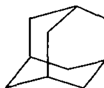
螺[5.5]十一烷分子对称,可合并命名,称为螺[二环己烷](spirobicyclohexane)。

对于一些结构复杂的化合物,常用俗名:



立方烷

cubane



金刚烷

andamantane

(二)拜尔张力学说

为了解释各种环的反应性,拜尔(Baeyer,A.,1885)提出了张力学说,他根据碳是正四面体的模型,并假设成环后,所有碳原子都在同一平面上,于是得出如下的结论:如果成环后所有碳原子的每两键间的正常角度是 109.5°(更精确的是 109°28′),那末不但这种环很容易形成,而且生成的环状化合物也是很稳定的。从图 3-1-7 可以看出,在形成双键时(二元环),每键要向内屈挠 109°28′/2 = 54°44′。在形成三元环时,三个碳原子在一平面上成一正三角形,两键间的角度是 60°,所以每键必须向内屈挠(109°28′ - 60°)/2 = 24°44′。四元环是正四边形,两键间的角度是 90°,因此每键要向内屈挠 9°44′。五元环向内屈挠 0°44′。六元环则应向外屈挠 5°16′。键的屈挠,意味着化合物的内部发生了张力,不过这里所说的张力是由于键角屈挠所产生的,叫做角张力(又称为拜尔张力)。从能量来讲,张力大的结构比较不稳定,所含的能量较高。因此三四元环化合物比较不稳定,它

们的化学性能与五六元环的化合物不同，这是可以理解的。但按照拜尔张力学说，应该五元环最稳定，六元环以上的化合物，角张力大，应该是不稳定的，但后来合成的一些大环化合物都是稳定的，这是与张力学说不符合的。

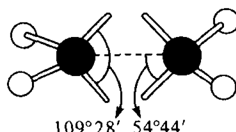


图 3-1-7

1930 年左右，用热力学方法研究张力，精确地测量了化合物的燃烧热，在烃类化合物中，每增加一个 CH_2，增加 658.6 $kJ \cdot mol^{-1}$（$\pm 4 \sim 8$ $kJ \cdot mol^{-1}$）燃烧热，是一个 CH_2 完全燃烧后的热量，应用到环烷烃时，环烷烃的环越小，每个 CH_2 的燃烧热越大，如表 3-1-4 所示：

表 3-1-4 环烷烃的燃烧热/$kJ \cdot mol^{-1}$

环烷烃	碳原子数 n	燃烧热 $H_C^{\ominus}$	每个 CH_2 燃烧热 $H_C^{\ominus}/m$	总张力能 n ($H_C^{\ominus}/n - 658.6$)
乙烯	2	1422.6	711.3	105.4
环丙烯	3	2091.2	697.1	115.5
环丁烷	4	2744.3	686.1	110.0
环戊烷	5	3320.0	664.0	27.0
环己烷	6	3951.8	658.6	0
环庚烷	7	4636.7	662.4	26.6
环辛烷	8	5310.3	663.8	41.6
环壬烷	9	5981.0	664.6	54.0
环癸烷	10	6635.8	663.6	50.0
环十四烷	14	9220.4	658.6	0
环十五烷	15	9884.7	659.0	0.6
正烷烃			658.6	

由环丙烷到环戊烷，每个 CH_2 的燃烧热逐渐降低，这说明环越小时能量越高，因此不稳定，从环己烷起，按照拜尔的推论，每个 CH_2 的燃烧热也应该逐渐增大，化合物变为不稳定，但这些化合物的每个 CH_2 的燃烧热几乎是一个常数，说明这些分子中并没有角张力存在，稳定性是相同的。事实也确实如此，五元、六元环以及后来合成的一些大环化合物都是稳定的，不存在角张力，这是与拜尔张力学说不符合的。

根据燃烧热数据看，环己烷是最稳定的，每个 CH_2 燃烧热为 658.6 $kJ \cdot mol^{-1}$，与正烷烃的每个 CH_2 燃烧热相当。从表 3-1-4 中看，环己烷的总张力能为零，而环

戊烷为 27kJ·mol^{-1},因此环己烷比环戊烷稳定;而从拜尔角张力数据看,环戊烷比环己烷稳定,这两个数据是矛盾的。由于矛盾的存在,推动了理论的发展,后来发展起来的构象,解决了这方面的矛盾。现在回顾拜尔张力学说,其中关于三元、四元小环由于角张力存在而容易发生开环反应,得到普遍承认,是正确的,但假设所有环碳原子在同一平面上来计算角张力,以推断分子的稳定性,其结论是错误的,因为除三元环外,其它环碳原子均不在同一平面上。

(三)环己烷的构象

莫尔(Mohr,E.,1918)提出了非平面无张力环的学说,并画出模型。他认为碳原子可以保持正常的键角,环己烷的六个碳原子不在同一平面上,可以形成两种折叠着的环系,如图 3-1-8 所示。

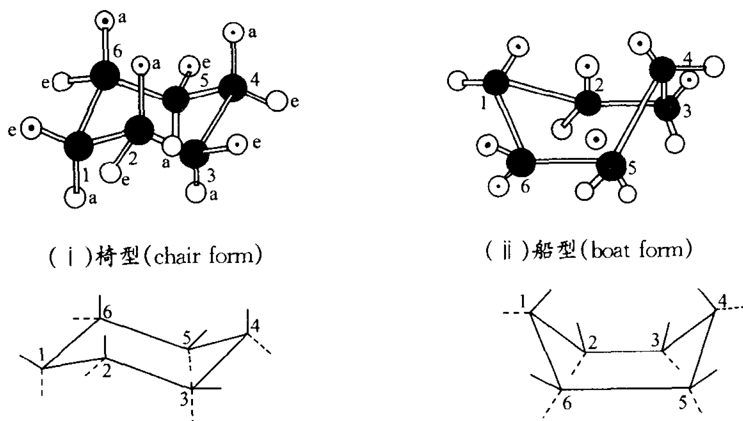
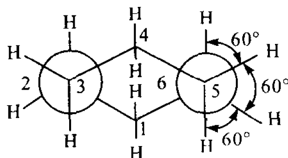


图 3-1-8 环己烷构象

图 3-1-8(i)的构型叫作椅型,它是一个非常对称的分子,借助于模型可以看得很清楚。首先,在这个模型中的碳原子是处在一上一下的位置。其次,这个模型是僵硬的,只要一个键角改变,其它键角也同时改变。第三,还可以看到,环中相邻两个碳原子的构象都是邻交叉型的,如用纽曼式表示,成为下列的形式:



最后,还可以看出,椅型的环己烷的氢原子可以分为两组:一组是六个 C—H 键与分子的对称轴大致是垂直的,都伸出环外,这叫作平键(或称平伏键)或 e 键(e 是 equatorial 的字首,赤道的意思),三个 e 键略往上伸,三个 e 键略向下伸;另六个氢的键都是与轴平行的,这叫作直键(或称直立键)或 a 键(a 是 axial 的字首,

轴的意思)，三个伸在环的下面，三个伸在环的上面。图 3-1-8(ⅰ)中带点的白球都在环的上面，不带点的白球都在环的下面。这种关系在斯陶特模型图 3-1-9 中可以表示得更清楚一些：

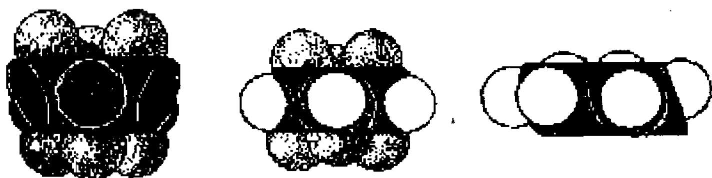
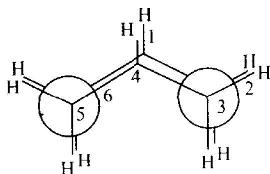


图 3-1-9 环已烷的斯陶特模型

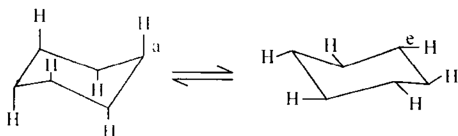
在图 3-1-9 中，a 键的氢原子都用带黑点的球表示，e 键的氢原子用白球表示。由于成环的碳链是封闭的，所以沿着碳碳键无论怎样旋转，在环上面的不可能转到环的下面来，总是保持着原来各个氢原子的空间关系。这种构象，既无角张力，也无扭转张力，代表一个最稳定的形式，是优势构象。

另一种保持正常键角的环已烷模型如图 3-1-8(ⅱ)所示，叫作船型，可用纽曼式表示如下：



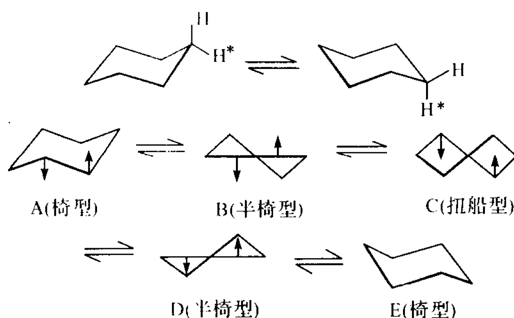
首先可看到，2、3 和 5、6 两对碳原子的构象是重叠型的，这种构象虽无角张力，但有扭转张力，相当于能量高的构象。其次，这个模型和椅型的不同，不是僵硬的，而是柔软易变的。把这个模型中成重叠型的 2、3 和 5、6 两对碳原子看成都在同一平面上，作为一个"船底"，另两个碳原子 1、4 在另一平面上，一个作为"船头"，另一个作为"船尾"。如把碳 1 转下去，碳 2 就转上来，碳 4 转下去，碳 5 就转上来，这时碳 2、5 就变为"船头"和"船尾"了。"船头"、"船尾"上的 1、4 两个碳原子上的氢距离很近。所以船型比椅型内能高。

在环已烷中，一个椅型构象异构体，可以转换成另一个椅型构象体，也称构象转换体，这时原来在一个构象异构体中的直键转为平键，原来平键转为直键，而且在不断地互相变化，下式仅表示了六个直键转为六个平键。



构象转换体

由于这些构象异构体不断地互相转换，六个直键的氢与六个平键的氢不能分清。如果冷却到 100℃，构象异构体不能互相转换，核磁共振谱可以分出二组直键与平键氢的吸收峰。现把环已烷中直键变成平键或平键变成直键过程简单表示如下：



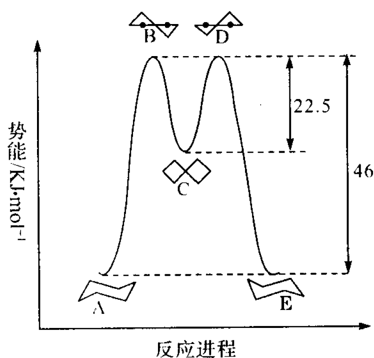


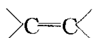
图 3-1-10　环已烷环转换的势能图

三、单烯烃

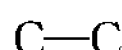
(一)烯烃的结构

最简单的烯烃是乙烯，我们以乙烯为例来讨论烯烃双键的结构。

1 双键的结构



键能　610KJ/mol

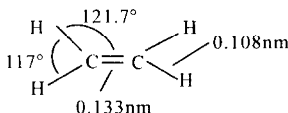


346KJ/mol

由键能看出碳碳双键的键能不是碳碳单键的两倍，说明碳碳双键不是由两个碳碳单键构成的。事实说明碳碳双键是由一个 δ 键和一个 π 键构成的。

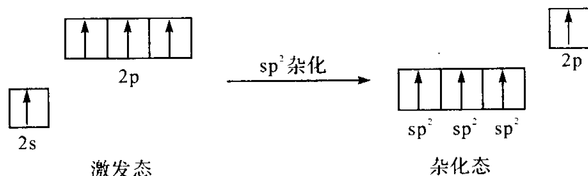
双键(C=C)=σ 键+π 键

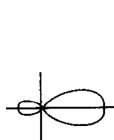
现代物理方法证明：乙烯分子的所有原子在同一平面上，其结构如下：



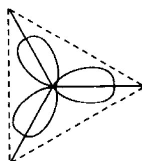
2 sp^2杂化

为什么双键碳相连的原子都在同一平面？双键又是怎样形成的呢？杂化轨道理论认为，碳原子在形成双键时是以另外一种轨道杂化方式进行的，这种杂化称为 sp^2杂化。

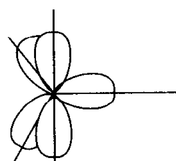




一个sp^2



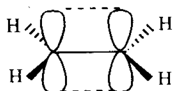
三个sp^2的关系

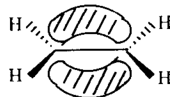


sp^2轨道与p轨道的关系

3 乙烯分子的形成







其它烯烃的双键，也都是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。

π 键键能 = 双键键能 − 碳碳单键键能 = 610 − 346 = 264KJ/mol

π 键的特点:①不如 σ 键牢固(因 p 轨道是侧面重叠的)。

②不能自由旋转(π 键没有轨道轴的重叠)。

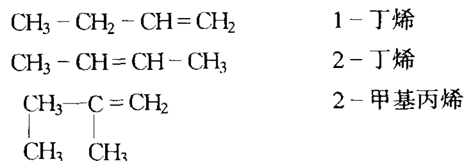
③电子云沿键轴上下分布,不集中,易极化,发生反应。

④不能独立存在。

(二)烯烃的同分异构

烯烃的同分异构现象比烷烃的要复杂,除碳键异构外,还有由于双键的位置不同引起的位置异构和双键两侧的基团在空间的位置不同引起的顺反异构。

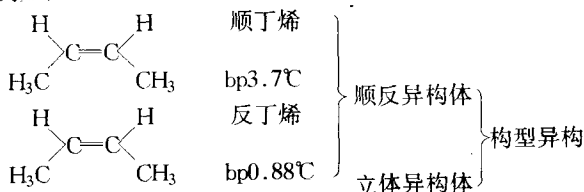
1 构造异构(以四个碳的烯烃为例)



2 顺反异构

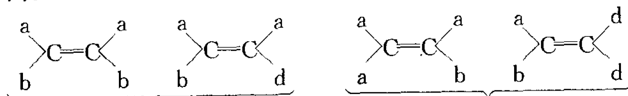
由于双键不能自由旋转,而双键碳上所连接的四个原子或原子团是处在同一平面的,当双键的两个碳原子各连接两个不同的原子或原子团时,就能产生顺反异构体。

例如:



这种由于组成双键的两个碳原子上连接的基团在空间的位置不同而形成的构型不同的现象称为顺反异构相现象。

产生顺反异构体的必要条件:构成双键的任何一个碳原子上所连的两个基团要不同。



顺反异构体的物理性质不同,因而分离它们并不很难。

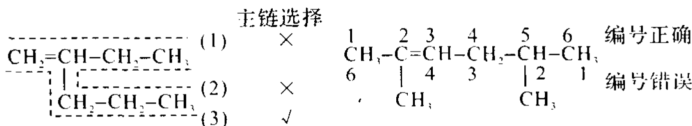
(三)烯烃的命名

烯烃系统命名法

烯烃系统命名法,基本和烷烃的相似。其要点是:

(1)选择含碳碳双键的最长碳链为主链,称为某烯。

(2)从最靠近双键的一端开始,将主链碳原子依次编号。



(3)将双键的位置标明在烯烃名称的前面(只写出双键碳原子中位次较小的一个)。

(4)其它同烷烃的命名原则。

例如:上两个化合物的命名为　2-乙基-1-戊烯

2,5-二甲基-2-己烯

几个重要的烯基

烯基——烯烃从形式上去掉一个氢原子后剩下的一价基团。

$CH_2=CH-$　乙烯基

$CH_3CH=CH-$　丙烯基(1-丙烯基)

$CH_2=CH-CH_2-$　烯丙基(2-丙烯基)

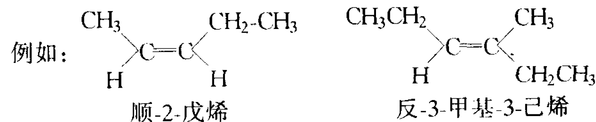
IUPAC 允许沿用的俗名

$CH_2=C(CH_3)-$　异丙烯基

顺反异构体的命名

(1)顺反命名法:既在系统名称前加一"顺"或"反"字。

例如:



顺-2-戊烯　反-3-甲基-3-己烯

(四)烯烃的化学性质

烯烃的化学性质很活泼,可以和很多试剂作用,主要发生在碳碳双键上,能起加成、氧化、聚合等反应。此外,由于双键的影响,与双键直接相连的碳原子(α-碳原子)上的氢(α-H)也可发生一些反应。

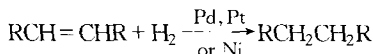
加成反应

在反应中 π 键断开,双键上两个碳原子和其它原子团结合,形成两个 σ 键的

反应称为加成反应。

(1)催化加氢

烯烃在催化剂作用下,低温低压即与氢加成生成烷烃



$$RCH=CHR+H_2 \xrightarrow[\text{or Ni}]{\text{Pd, Pt}} RCH_2CH_2R$$

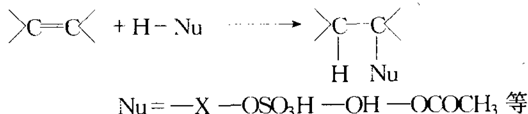
烯烃的加氢反应无论是在工业上,还是在研究上都有重要的意义。

(2)亲电加成

在烯烃分子中,由于π电子具流动性,易被极化,因而烯烃具有供电子性能,易受到缺电子试剂(亲电试剂)的进攻而发生反应,这种由亲电试剂的作用而引起的加成反应称为亲电加成反应。

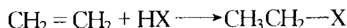
与酸的加成

酸中的 H^+ 是最简单的亲电试剂,能与烯烃起加成反应。其反应通式如下:



$Nu = —X\ —OSO_3H\ —OH\ —OCOCH_3$ 等

(1)与 HX 的加成

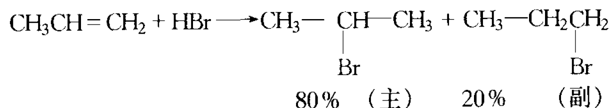


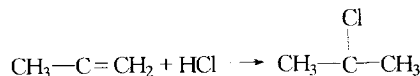
$$CH_2=CH_2+HX \longrightarrow CH_3CH_2—X$$

①HX 的反应活性

HI>HBr>HCl>(HF 的加成无实用价值。

②不对称烯烃的加成产物遵守马氏规则(有一定的取向,即区位选择性)。例如:





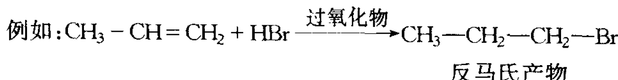
上述两例说明不对称烯烃加 HX 时有一定的取向,马尔可夫尼可夫总结了这个规律,我们把它称为马尔可夫尼可夫规则,简称马氏规则。

马氏规则:不对称烯烃与卤化氢等极性试剂进行加成时,试剂中带正电荷的部分 E^+ 总是加到含氢较多的双键碳原子上,试剂中带负电荷的部分($Nu^{\ominus}$)总是加到含氢较少的双键碳原子上。

③过氧化物效应

当有过氧化物(如 H_2O_2, R—O—O—R 等)存在时,不对称烯烃与 HBr 的加

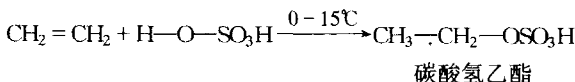
成产物不符合马氏规则(反马氏取向)的现象称为过氧化物效应。



例如：$CH_3-CH=CH_2+HBr \xrightarrow{过氧化物} CH_3—CH_2—CH_2—Br$

反马氏产物

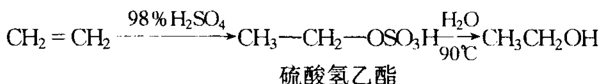
(2)与 H_2SO_4 的加成



$CH_2=CH_2+H—O—SO_3H \xrightarrow{0-15℃} CH_3—CH_2—OSO_3H$

碳酸氢乙酯

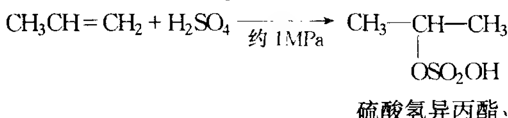
硫酸氢乙酯水解生成乙醇，加热则分解成乙烯。



$CH_2=CH_2 \xrightarrow{98\% H_2SO_4} CH_3—CH_2—OSO_3H \xrightarrow[90℃]{H_2O} CH_3CH_2OH$

硫酸氢乙酯

不对称烯烃与硫酸(H_2SO_4)加成的反应取向符合马氏规则。例如：

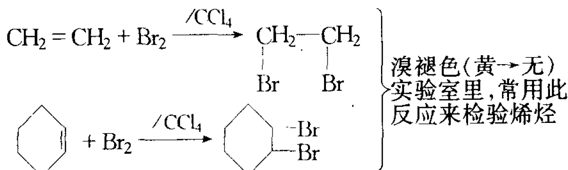


$CH_3CH=CH_2+H_2SO_4 \xrightarrow[约1MPa]{} CH_3—CH(OSO_2OH)—CH_3$

硫酸氢异丙酯、

与卤素的加成

烯烃能与卤素起加成反应，生成邻二卤代物。

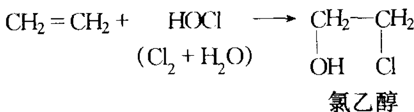


$CH_2=CH_2+Br_2 \xrightarrow{/CCl_4} CH_2Br—CH_2Br$

卤素的反应活性次序：$F_2>Cl_2>Br_2>I_2$。

氟与烯烃的反应太剧烈，往往使碳链断裂；碘与烯烃难于起反应。故烯烃的加卤素实际上是指加氯或加溴。

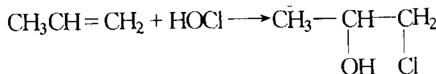
烯烃也能与卤水等(混合物)起加成反应，有的在有机合成上很有用。



$CH_2=CH_2+HOCl\,(Cl_2+H_2O) \longrightarrow CH_2(OH)—CH_2Cl$

氯乙醇

是制取重要有机合成原料环氧乙烷(O)的中间体



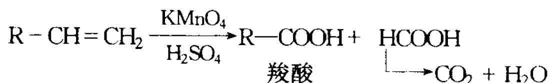
$CH_3CH=CH_2+HOCl \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2Cl$

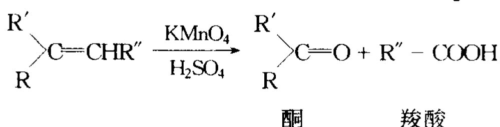
反应遵守马氏规则，因卤素与水作用成次卤酸(H－O－Cl)，在次卤酸分子中氧原子的电负性较强，使之极化成 $H—\overset{-}{O}—\overset{+}{Cl}$，氯成为了带正电荷的试剂。

氧化反应

用酸性 $KmnO_4$ 氧化

在酸性条件下氧化，反应进行得更快，得到碳链断裂的氧化产物(低级酮或羧酸)。





反应的用途：1°鉴别烯烃，

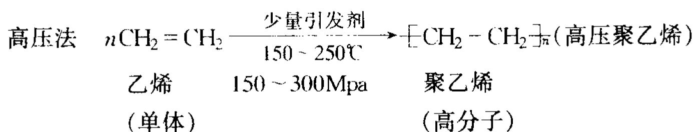
2°制备一定结构的有机酸和酮，

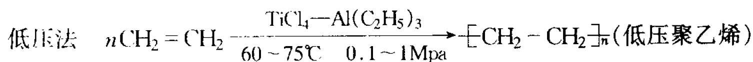
3°推测原烯烃的结构。

聚合反应

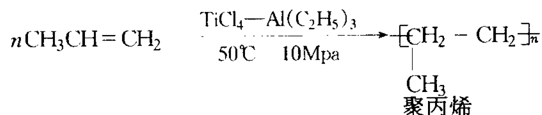
烯烃在少量引发剂或催化剂作用下，键断裂而互相加成，形成高分子化合物的反应称为聚合反应。

例如，乙烯的聚合





聚乙烯是一种电绝缘性能好，耐酸碱，抗腐蚀，用途广的高分子材料(塑料)。

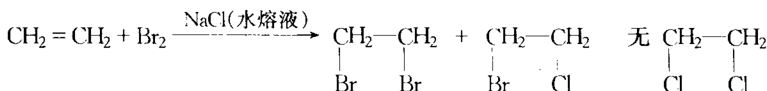


$TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ 称为齐格勒(Ziegler 德国人)、纳塔(Natta 意大利人)催化剂。

1959 年齐格勒—纳塔利用此催化剂首次合成了立体定向高分子，人造天然橡胶。为有机合成做出了具大的贡献。为此，两人共享了 1963 年的诺贝尔化学奖。

附：烯烃的亲电加成反应历程

烯烃的亲电加成反应历程可由实验证明

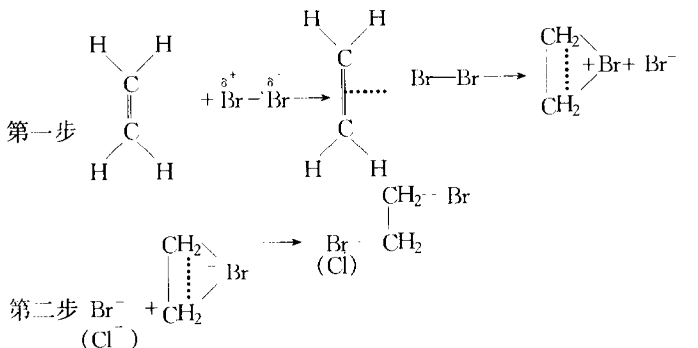


实验说明：

1. 与溴的加成不是一步，而是分两步进行的。因若是一步的话，则两个溴原子应同时加到双键上去，那么 Cl^- 就不可能加进去，产物应仅为 1,2－二溴乙烷，而不可能有 1－氯－2－溴乙烷。但实际产物中竟然有 1－氯－2－溴乙烷，没有 1,2－二氯乙烷。因而可以肯定 Cl^- 是在第二步才加上去的，没有参加第一步反应。

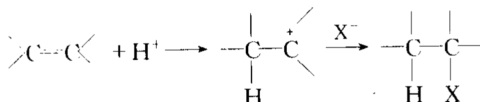
2. 反应为亲电加成历程

溴在接近碳碳双键时极化成 $Br^{\delta^+}—Br^{\delta^-}$，由于带微正电荷的溴原子较带微负电荷的溴原子更不稳定，所以，第一步反应是 $Br^{\delta+}$ 首先进攻双键碳中带微负电荷的碳原子，形成溴鎓离子，第二步负离子从反面进攻溴鎓离子生成产物。



在第一步反应时体系中有 Na^+、$Br^{\delta+}$，但 Na^+ 具饱和电子结构，有惰性，故第一步只有 $Br^{\delta+}$ 参与反应，因而无 1,2－二氯乙烷生成。

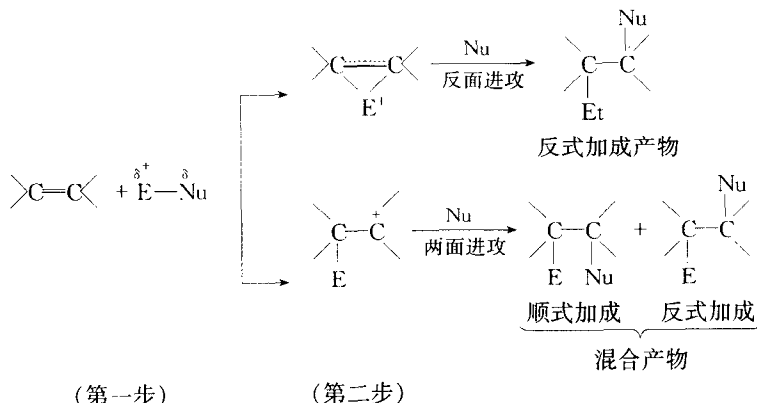
烯烃与各种酸加成时，第一步是 H^+ 加到双键碳上，生成碳正离子中间体，第二步再加上负性基团形成产物。



要明确两点：

(1)亲电加成反应历程有两种，都是分两步进行的，作为第一步都是形成带正电的中间体(一种是碳正离子，另一种是鎓离子离子)。

(2)由于形成的中间体的结构不同，第二步加负性基团时，进攻的方向不一样，中间体为鎓离子时，负性基团只能从反面进攻，中间体为碳正离子时，正反两面都可以。



一般 Br_2, I_2 通过鎓离子历程，HX 等通过碳正离子历程。

四、炔烃

(一)炔烃的结构

炔烃也是一类不饱和的碳氢化合物，其碳氢比例比烯烃的小，通式为 C_nH_{2n-2}。分子中含有碳碳叁键，这就是炔分子的官能团。

最简单的炔烃仅含有两个碳原子，叫做乙炔，分子式为 C_2H_2。炔烃的结构特点是：分子中含有 sp 杂化的碳原子，并各用一个 sp 轨道正面重叠形成一个 σ 键，每个碳原子各再用一个 sp 轨道分别和一个氢原子各形成一个碳氢(C—H)σ 键，两个碳原子都仍在其两个相互垂直的 p 轨道上各保留一个电子，当两个碳原子的 p 轨道彼此平行时，则相重叠，形成两个 π 键，从而构成了碳碳叁键，并使组成乙炔分子的四个原子位于一条直线上。其构成键的情形如图 3-1-11(i)、(ii)所示：

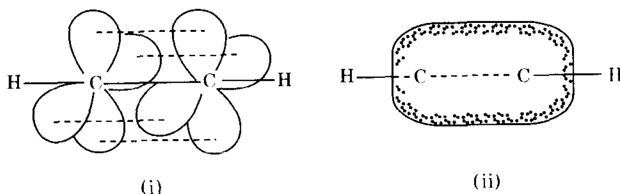
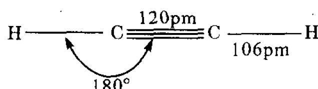


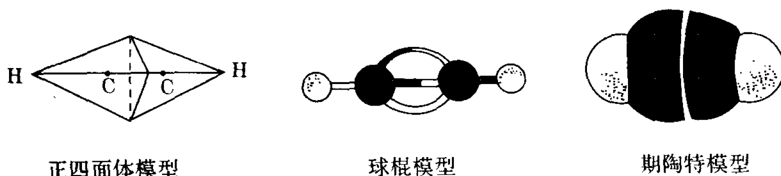
图 3-1-11　乙炔 π 键的分子轨道及电子云分布

碳碳 σ 键的电子云集中于两个碳原子间的中心处，但中心处 π 电子云密度最

低，π电子云位于σ键轴的上下和前后部位，如图3-1-11(ⅰ)；当π轨道重叠后，其电子云形成一个以σ键为对称轴的圆柱体形状，如图3-1-11(ⅱ)。根据上述情况，乙炔的结构可以用简单式子表示如下：



乙炔分子的立体模型如图3-1-12所示：



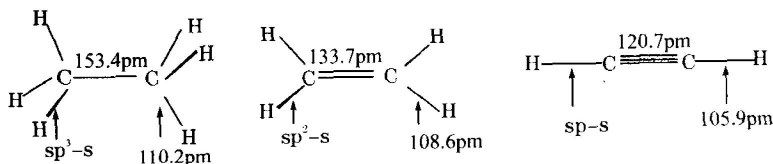
正四面体模型　　球棍模型　　斯陶特模型

图3-1-12 乙炔的模型

但上述结构式和模型并没有显示出碳碳叁键是由一个强的σ键和两个较弱的π键组成，而正是由于这三个键不等同，才使炔烃具有它的物理和化学特征。炔烃的叁键比烯烃的双键短，键长为120pm，这是由于两个碳原子之间的电子云密度较大，使两个碳原子比由双键连结的碳原子更为靠近。但叁键的平均键能只有836.8 kJ·mol^{-1}，比三个σ键的平均键能(347.3kJ·mol^{-1}×3)要小，这主要是因为p轨道是侧面重叠，不能重叠得很充分。所以必须明确，纸面上所写的叁键不等于三个σ键。乙烷、乙烯和乙炔中的两个碳原子核间的距离分别如下：

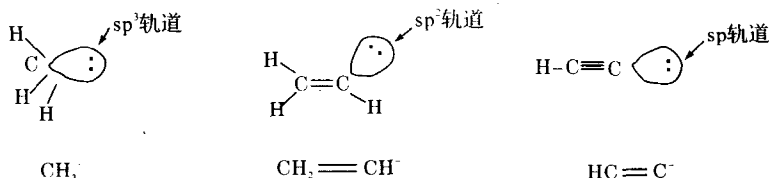
C—C	单键	153.4pm
C=C	双键	133.7pm
C≡C	叁键	120.7pm

上列数字显示，由于π键的出现，使碳碳间的距离缩短，而且叁键比双键更短，这个事实完全是可以理解的。但下列数字表明，碳氢化合物中碳氢键(C—H)的键长并不是一个常数。例如：



键长和参与形成键的碳原子的杂化方式有关，即碳原子杂化时，s成分增加，

则碳氢键(C—H)的键长缩短，也就是说，这种键长的缩短和碳原子杂化轨道中的s成分的变化有关。乙烷、乙烯和乙炔中的碳原子s成分分别为25%，33%和50%，从sp^3到sp，碳原子的s成分增大一倍。下面是甲基负离子、乙烯基负离子、乙炔基负离子的孤电子对所占轨道大小示意图，轨道愈长，所形成的键也愈长：



下列数据表明，由于杂化碳原子的s成分不同，也使丙烷、丙烯、丙炔中的碳碳单键C—C缩短：

152.6pm	150.1pm	145.9pm
$CH_3—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH=CH_2$	$CH_3—C\equiv CH$
$sp^3—sp^3$	$sp^3—sp^2$	$sp^3—sp$

上述情况，对于碳原子和杂原子(卤素、氧或氮)之间的单键和双键，也有同样的影响。

由于键的缩短，原子间的键能也就增加，而且碳原子的电负性也随杂化时s成分的增加而增大，其增大的次序为：$sp^3 < sp^2 < sp$。因为sp碳原子的电负性较大，故在≡C—H中，形成C—H键的电子对主要位于碳原子周围。从而使氢原子带有部分正电荷，所以它容易给出电子，形成氢离子，因而原化合物显有酸性，故炔烃是比水弱比氨强的"酸"。炔烃与其它可以产生质子的化合物的酸性比较，如下表所示：

化合物	构造式	pK_a(近似值)	
甲烷	CH_4	≈49	
氨	NH_3	34	酸性增加↓
丙炔	$CH_3C\equiv CHH$	≈25	
乙醇	CH_3CH_2OH	15.9	
水	H_2O	15.74	

表3-1-5

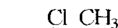
(二)炔烃的命名

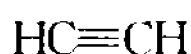
炔烃命名与烯烃相同，最简单的是含两个碳原子的炔烃，称为乙炔，一些简单的炔烃，可以作为乙炔的衍生物来命名：

乙炔　　乙基乙炔　　二甲基乙炔

复杂的炔烃,用IUPAC规则命名,其方法与烯烃同:

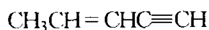
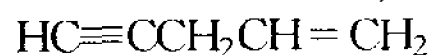
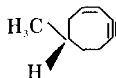


乙炔　　2-戊炔　　5-甲基-6-氯-2-己炔

ethyne　　2-pentyne　　6-chloro-5-methyl-2-hexyne

若分子中同时含有双键与叁键,给双键、叁键以尽可能低的编号,如果位号有选择时,使双键位号比叁键小,书写时先烯后炔:

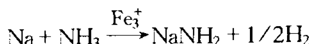
2-戊烯-4-炔　　1-戊烯-4-炔　　(S)-7-甲基环辛烯-3-炔

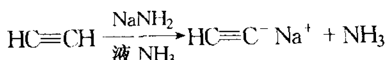
3-penten-1-yne　　1-penten-4-yne　　(S)-7-methylcycloocten-3-yne

(三)炔烃的化学性质

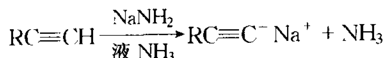
乙炔与其一元取代物的酸性及其鉴定

如前所述,与烷烃、烯烃不同,乙炔及其一元取代物(RC≡CH)由于它们分别有两个或一个氢原子和碳碳叁键的碳原子直接相连,使它们显有弱酸性,与强碱反应可形成金属化合物,称炔化物。例如:





乙炔一钠



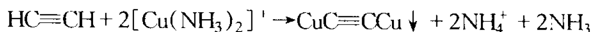
炔化钠

乙炔一钠中氢还可以和碱继续反应,生成乙炔二钠。因为二者皆为弱酸盐,与水作用很快即水解成乙炔和氢氧化钠,但乙炔二钠与乙炔一钠不同,它与水反应非常激烈,几乎是爆炸性的。乙炔一钠是制备一元取代乙炔,也叫做末端炔烃的重要原料。

炔化物在鉴定乙炔或末端炔烃中是很重要的,例如:将乙炔通入银氨溶液或亚铜氨溶液中,则分别析出无色和红棕色炔化物沉淀,反应如下:

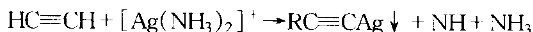


乙炔银,无色



$HC\equiv CH+2[Cu(NH_3)_2]^+ \rightarrow CuC\equiv CCu\downarrow +2NH_4^+ +2NH_3$

乙炔亚铜,红综色



$HC\equiv CH+[Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow RC\equiv CAg\downarrow +NH+NH_3$

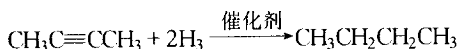
通过以上的反应,可以鉴别出分子中含有—C≡CH基团。

炔烃的加成反应

乙炔及其取代物与烯烃相似,也可以发生亲电加成反应,但由于sp碳原子的电负性比sp^2碳原子的电负性强,因而电子与sp碳原子结合得更为紧密,尽管叁键比双键多一对电子,也不容易给出电子与亲电试剂结合,因而使叁键的亲电加成反应比双键的加成反应慢。例如烯烃可使溴的四氯化碳溶液立刻褪色,炔烃却需要几分钟才能使之褪色。故当分子中同时存在双键和叁键,在它与溴反应时,首先进行的是双键的加成.虽然如此,炔烃还是可以和氢、卤素和卤化氢等进行加成反应,而且反应是分步进行的,先是与一分子试剂反应,生成烯烃的衍生物,然后再与另一分子试剂反应,生成饱和的化合物。不对称的试剂和炔烃加成时,也遵循马氏规则,多数加成也是反式加成。同时和烯一样,在引发剂存在下,也进行反马氏规则的自由基加成反应。炔烃和烯烃明显的区别表现在亲核加成反应上。现分别讨论如下:

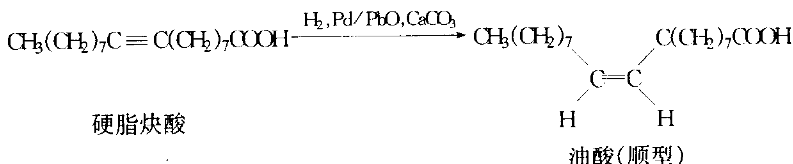
(1)催化氢化

在常用的催化剂如铂和钯的催化下,氢和炔烃加成,生成烷烃,难以分离得到烯烃:



$CH_3C\equiv CCH_3+2H_2 \xrightarrow{催化剂} CH_3CH_2CH_2CH_3$

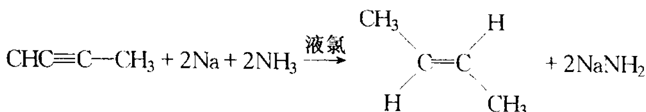
但林德拉(Lindlar)催化剂(钯附着于碳酸钙及小量氧化铅上,使催化剂活性降低)只加一分子氢得顺式加成产物——烯烃。例如,一个天然的含叁键的硬脂炔酸,在该催化剂作用下,生成与天然的顺型油酸完全相同的产物:



这表明,催化剂的活性对催化加氢的产物有决定性的影响。这个顺式氢化炔烃的方法,在合成上有广泛的用途。用硫酸钡做载体的钯催化剂在吡啶中也可以使含碳碳叁键的化合物只加一分子氢,生成顺型的烯烃衍生物。

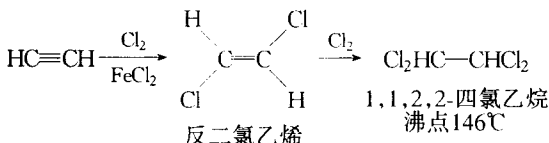
炔类化合物在液氨中用金属钠还原,主要生成反型烯烃衍生物。例如:





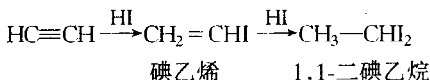
(2)和卤素的加成

卤素和炔烃反应一般较比烯烃反应难,例如,乙炔的氯化需在光或三氯化铁($FeCl_3$)或氯化亚锡($SnCl_2$)催化下进行:



(3)和卤化氢的加成

炔烃与烯烃一样,可和卤化氢加成,并服从马氏规则。反应是分两步进行的,可控制进行一步反应,成为一种制卤化烯的方法。如:

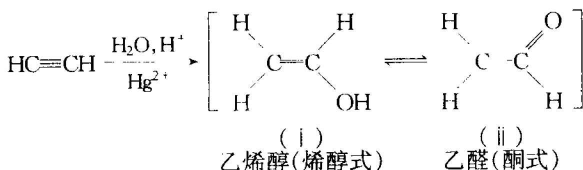


反应中生成 1,1－二碘乙烷是遵循马氏规则进行的。一元取代乙炔的加成,同样服从马氏规则。如:



(4)和水的加成

在稀酸水溶液中(10% H_2SO_4),炔烃比烯烃容易和水加成。炔烃与水的加成常用汞盐做催化剂。例如:乙炔在 10% 硫酸和 5% 硫酸汞水溶液中发生加成反应,生成乙醛:

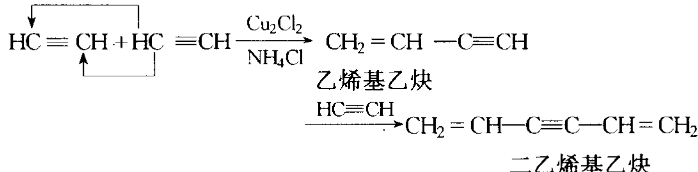


该反应相当于水先与叁键加成,生成一个很不稳定的加成物(ⅰ)——烯醇,(ⅰ)中,羟基直接和双键碳原子相连,故称为烯醇,具有这种结构的化合物是很不稳定的,会很快发生异构化,形成稳定的羰基化合物(ⅱ)。(ⅰ)和(ⅱ)在结构上只是一个氢原子的位置和电子分布不同。

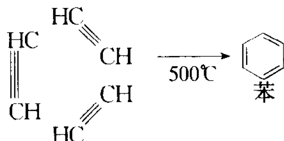


3 乙炔的聚合

乙炔在不同的催化剂作用下，可有选择地聚合成链形或环状化合物。与烯烃不同，它一般不聚合成高聚物，例如，在氯化亚铜和氯化铵的作用下，可以发生二聚或三聚作用。这种聚合反应可以看作是乙炔的自身加成反应：

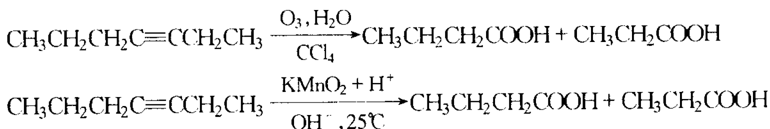


乙炔在高温下（400～500℃）可以发生环形三聚合作用，生成苯。但这个反应苯的产量很低，同时还有许多其它的芳香族副产物，因而没有制备价值。



4 炔烃的氧化

炔烃经臭氧或高锰酸钾氧化，可发生碳碳叁键的断裂，生成两个羧酸，例如：

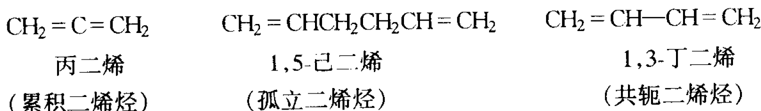


和烯烃的氧化一样，可由所得产物的结构推知原炔烃的结构。

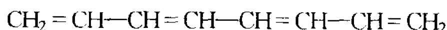
五、二烯烃

(一)二烯烃的定义和分类

含有两个双键的碳氢化合物称为双烯烃或二烯烃。可分为三类：两个双键连在同一个碳原子上的二烯烃称为累积二烯烃。两个双键被两个或两个以上单键隔开的二烯烃称为孤立二烯烃，它们的性质与一般烯烃相似。两个双键被一个单键隔开的二烯烃称为共轭二烯烃，它们有一些独特的物理性质和化学性质。



分子中含有两个或两个以上双键的碳氢化合物称为多烯烃。二烯烃归属于多烯烃。分子中单双键交替出现的体系称为共轭体系，含共轭体系的多烯烃称为共轭烯烃。共轭烯烃是最重要的多烯烃。



$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$

1,3,5,7－辛四烯

（共轭烯烃）

（二）多烯烃的命名

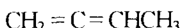
多烯烃的命名可按下列步骤进行：

（1）取含双键最多的最长碳链作为主链，称为某几烯，这是该化合物的母体名称。主链碳原子的编号，从离双键较近的一端开始，双键的位置由小到大排列，写在母体名称前，并用一短线相连。

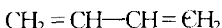
（2）取代基的位置由与它连接的主链上的碳原子的位次确定，写在取代基的名称前，用一短线与取代基的名称相连。

（3）写名称时，取代基在前，母体在后，如果是顺、反异构体，则要在整个名称前标明双键的Z、E构型。

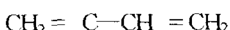
例如：



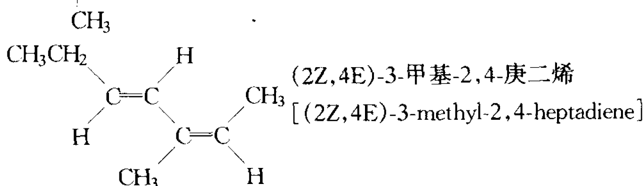
$CH_2=C=CHCH_3$　　1,2-丁二烯（1,2-butadiene）



$CH_2=CH-CH=CH_2$　　1,3-丁二烯（1,3-butadiene）

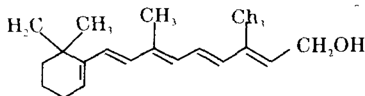


$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$　　甲基-1,3-丁二烯（methyl-1,3-butadiene）



(2Z,4E)-3-甲基-2,4-庚二烯
[(2Z,4E)-3-methyl-2,4-heptadiene]

某些复杂的天然产物，含有多个共轭双键，如胡萝卜素及维生素A等，这些化合物一般都用俗名命名。如：

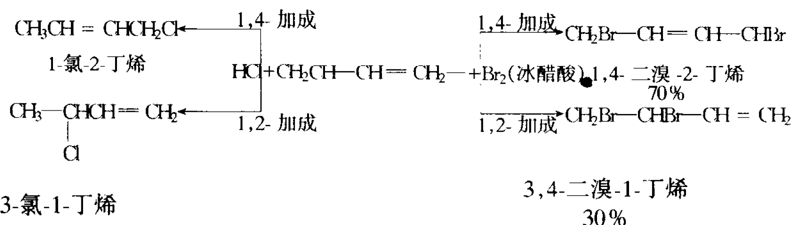


维生素A

（三）化学特性——1,4-加成

在化学反应中，共轭双烯表现出和隔离双烯不同的一些特点。例如：1,4-戊二烯和一些亲电加成试剂如溴、氯化氢等加成时，如预料中的那样，先和一分子溴加成，生成1,2-二溴化合物；如再加过量的溴，就得到饱和的四溴化合物。但在同样条件下，用1,3-丁二烯分别和溴及氯化氢加成时，不仅得到预料中的3,4-二溴-

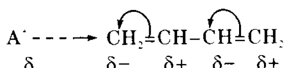
1-丁烯及3-氯-1-丁烯，同时也得到没有预料到的1,4-二溴-2-丁烯及1-氯-2-丁烯。这些反应可用下式表示：



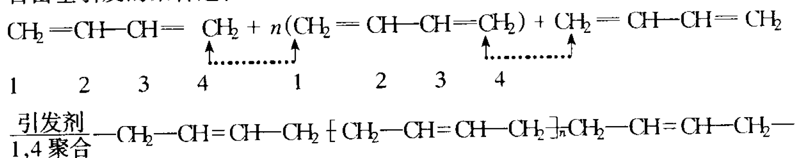
3-氯-1-丁烯

3,4-二溴-1-丁烯 30%

这说明当共轭双烯和亲电试剂加成时，有两种加成方式。一种是试剂只和一个单独的双键反应，反应的结果是试剂的两部分加在两个相邻的碳原子上，这称为1,2－加成。得到的产物为1,2－加成产物。另一种是试剂加在共轭双烯两端的碳原子上，同时在中间两个碳上形成一个新的双键，这称为1,4－加成。产物为1,4－加成产物。发生1,4－加成的原因是当共轭体系的一端受到试剂进攻时，这种作用可以通过共轭体系传递到体系的另一端，这种电子效应称为共轭效应。



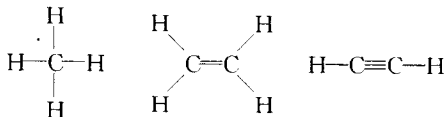
不管共轭体系有多大，共轭作用贯穿于整个体系中。由于共轭效应的存在，在共轭体系中，会出现电子云密度疏密交替分布的状况。1,4－加成时，共轭体系是作为整体参与反应的，这种共轭体系以整体形式参与的加成反应也称为共轭加成。研究证明：共轭双烯发生共轭加成是一种普遍现象。1,2－加成产物和1,4－加成产物的比例由这个体系的结构本质所决定，也随反应条件如温度、溶剂等的改变而改变。多数情况下，总可以得到两种不同的产物，并且1,4－加成的产物通常是主要的。更有意思的是1,3－丁二烯在合适的条件下可以发生自身聚合，产生一个高分子长链化合物，例如：1,3－丁二烯在金属钠催化下聚合生成丁钠橡胶，在自由基引发下生成聚丁二烯等也都是以自身的1,4－共轭加成为主。自由基引发的聚合过程可以用下式表示：



这个反应是合成橡胶的基础，以后还要讨论。

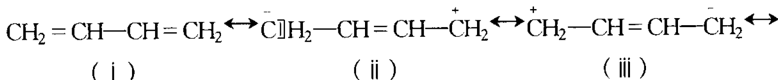
对于共轭烯烃所具有的这些特性可以用共振论作出解释。

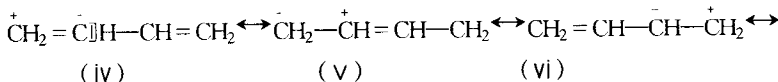
(四)共振论

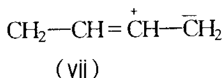


应用价键理论可以为许多分子写出一个单一的价键结构式。例如甲烷、乙烯、乙炔。这些结构式以直线代表价键(电子配对),一条直线为单键,二条直线为双键,三条直线为叁键,称之为经典结构式。它们能令人满意地说明它们所代表的分子的性质。但有些分子,例如1,3-丁二烯、苯等却不能用经典结构式来圆满地表示它们的结构。因此,化学家们开始寻找解决问题的方法。一个有代表性的电子结构理论——共振论就是在这种情况下产生的。

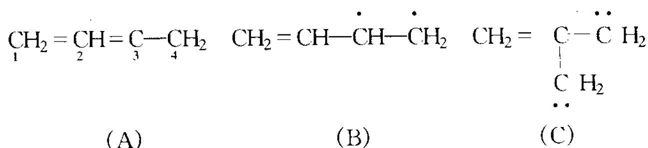
共振论的基本思想是:当一个分子、离子或自由基按价键规则可以写出一个以上的经典结构式时,它们的真实结构式就是由这些可能的经典结构式叠加而成的。这样的经典结构式称为共振式或极限式,相应的结构可看作是共振结构或极限结构,因此这样的分子、离子或自由基可认为是极限结构"杂化"而产生的杂化体。这个杂化体既不是极限结构的混合物,也不是它们的互变平衡体系,而是一个具有确定结构的单一体,它不能用任何一个极限结构来代替。实际上,极限结构是不存在的,只是目前尚未找到一个合适的结构式来表达这种杂化体,所以用一些极限式来表达它。例如:1,3-丁二烯被看作是下面7个极限结构的杂化体,但这7个极限结构并不存在。共振杂化体的表示方法,是在这些可能写出的极限式之间用一个双向箭头把它们联系起来,表示它们彼此间的共振,就如上面式子中表示的那样。既然极限式不能真正代表杂化体,为什么还要应用它来表示杂化体?这是因为化学家应用经典结构式已多年,熟悉经典结构式与化合物性质之间的关系,他们根据这些极限式可以轻而易举地想象出杂化体所具有的性质。例如从上面的极限式中可以想象出C(1)-C(2),C(2)-C(3),C(3)-C(4)都是介于单双键之间的一种键,但C(1)-C(2),C(3)-C(4)很接近双键,而C(2)-C(3)具有较少双键的性质。





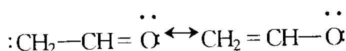


所有的极限式都必须符合路易斯结构式，此外，代表同一分子的极限式还必须有相同的原子排列顺序和具有相等的未成对的电子数。例如上面1,3－丁二烯的7个极限式都符合路易斯结构式，7个式子的碳、氢排列是相同的，所有的式子都没有未成对的电子。下面3个式子不能作为1,3－丁二烯的极限式。

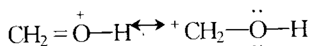


因为(A)式的C－2为5价、C－4为3价，不符合路易斯结构式。(B)式有两个未成对的电子，与上面7个式子的未成对电子的数目不一致。(C)式与上面7个式子的原子排列顺序不相同。极限式之间的差别仅限于电子的排布。

不同的极限结构稳定性是不相同的。共振论认为：极限结构的电荷越分散越稳定；原子具有完整价电子层的极限结构比原子不具有完整价电子层的极限结构稳定，所以，所有的原子都具有完整价电子层且不带电荷的极限结构是十分稳定的。对于所有原子都具有完整价电子层但带电荷的极限结构来讲，负电荷处在电负性较强原子上的极限结构比负电荷处在电负性较弱原子上的极限结构稳定。正电荷处在电负性较弱原子上的极限结构比正电荷处在电负性较强原子上的极限结构稳定。例如下面两个极限式，右式代表的结构比左式代表的结构稳定，因为在右式中，负电荷处在电负性较大的氧原子上。



原子不具有完整的价电子层且带电荷的极限结构稳定性较差，例如下面两个带正电荷的极限式，



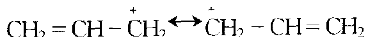
左式代表的结构比右式代表的结构稳定，因为右式中带正电荷的碳没有完整的价电子层。

表达同一分子的各极限式中，共价键数目越多的极限结构越稳定，在7个1,3－丁二烯的极限式中，(ⅰ)式有11个共价键，其它各式只有10个共价键，所以(ⅰ)最稳定。电荷分离的极限结构稳定性较差。两个异号电荷相隔越远的极限结构稳定性越差，这是因为正负电荷之间有吸引力，要让它们分离必须提供一定的能量，分离越远，需要提供的能量越多。两个同号电荷相隔越近的极限结构稳定性越差，这是因为两个同号电荷之间有斥力，要让它们靠近也需要提供能量。因此1,3－丁二烯的极限结构(ⅳ)、(ⅴ)、(ⅵ)、(ⅶ)比(ⅱ)、(ⅲ)稳定。另外，键

长、键角有改变的极限结构一般是不稳定的。虽然不同的极限结构具有不同的能量，但任何一个极限结构的能量都高于杂化体。

不等价的极限结构对杂化体的贡献是不同的，越稳定的极限结构对杂化体的贡献越大。在1,3-丁二烯中，(ⅰ)能量最低，贡献最大，(ⅱ)→(ⅶ)能量较高，贡献较少。等价的极限结构对杂化体有相同的贡献。因此，1,3-丁二烯的(ⅱ)与(ⅲ)、(ⅳ)与(ⅵ)、(ⅴ)与(ⅶ)对杂化体的贡献是相等的。真实分子的性质在很大程度上依赖于贡献大的结构，因此(ⅰ)对1,3-丁二烯的性质具有较大的影响。

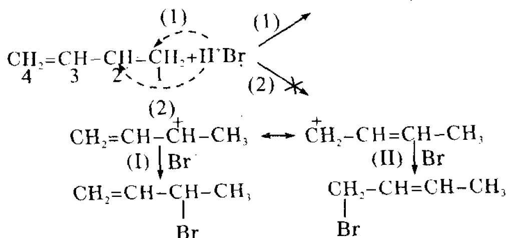
共振论认为：由等价极限结构构成的体系具有巨大的共振稳定作用。因此，在一系列的极限结构中，当有两个或两个以上能量最低、结构相同或接近相同的极限结构时，它们参与共振最多，共振出来的杂化体也越稳定。例如烯丙基正离子的两个极限式代表两个完全相同的结构，因此它们的共振杂化体是十分稳定的。



共振论还规定：参加共振的极限结构数目越多，杂化体也就越稳定。

共振论对1,3-丁二烯键长平均化解释如下：1,3-丁二烯的7个极限结构中，(ⅰ)最稳定，贡献最大，因此共振杂化体的结构主要类似于(ⅰ)。(ⅳ)、(ⅴ)、(ⅵ)、(ⅶ)的贡献其次，这4个极限结构中，两个使C(1)-C(2)呈双键，两个使C(3)-C(4)呈双键。(ⅱ)、(ⅲ)的贡献最小，它使C(1)-C(2)，C(3)-C(4)呈单键，而使C(2)-C(3)呈双键，将这些极限结构对杂化体的贡献综合起来，结果C(1)-C(2)，C(3)-C(4)基本接近于双键，而C(2)-C(3)之间有部分双键性质，但仍以单键为主。这就是1,3-丁二烯键长平均化的原因。

共振论指出：1,3-丁二烯与溴化氢加成时，首先是H^+进攻1,3-丁二烯。H^+进攻中间碳原子产生的碳正离子不能发生共振，进攻端基碳原子产生的碳正离子可以发生共振，因极限结构越多越稳定，所以反应时H^+进攻端基碳原子。



路线(1)产生的极限式(Ⅰ)中，C-2显正性，极限式(Ⅱ)中，C-4显正性，它们都可以与Br^-结合，所以1,3-丁二烯与溴化氢加成时，既可以得到1,2-加成

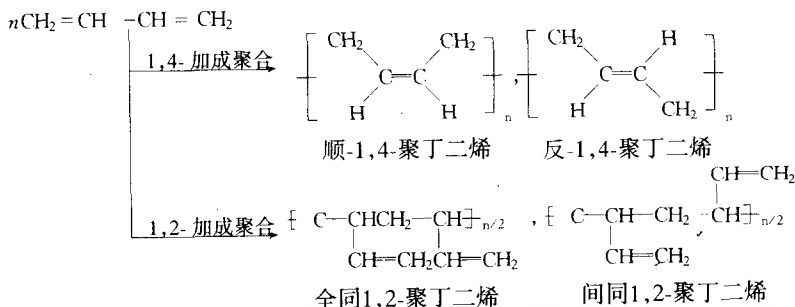
产物，又可以得到1,4-加成产物。

共振论使用化学家熟悉的语言，结构要素和物理模型，较简单地说明了一系列有机化合物的物理性质和化学性质，在有机化学中得到了一定程度的应用。在以后各章中，还将结合实例予以说明。

虽然在许多场合，共振论对实验事实作出了满意的解释，但对立体化学、反应过程中的激发态等问题的解释却显得无能为力。在有些方面，共振论得出的结论甚至是错误的。例如下面两个化合物，都有完全相同的极限式，但左边的化合物苯十分稳定，右边的化合物环丁二烯却十分活泼，以致在普通情况下，无法将它制备出来。



共振论的不足是由于它引入了一些任意的规定，例如：在选择极限结构时，许多激发态的结构常因不符合极限结构的要求而被忽略掉，在某些情况下，这是错误的。共振论将极限结构的数目和共振稳定作用的大小联系起来，极限结构越多，共振稳定作用越大，但极限结构的选择又有很大的任意性，这也会导致与事实不符的结论。



六、芳香烃

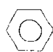
（一）苯的结构及表达方式

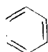
近代物理方法证明：苯分子的六个碳原子和六个氢原子都在一个平面内，因此它是一个平面分子，六个碳原子组成一个正六边形，碳碳键长是均等的，为140pm，介于单键与双键之间。碳氢键长为108pm，所有的键角都为120°（图3-1-13）。



图3-1-13 苯的结构

文献和书刊中常见的苯的表达式如下：


（Ⅰ）

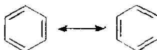

（Ⅱ）

（Ⅰ）用内部带有一个圆圈的正六边形来表示，圆圈强调了π电子的离域作用和电子云的均匀分布，它很好地说明了碳碳键长的均等性和苯环的完全对称性，（Ⅱ）是凯库勒结构式，目前，它仍是书刊、文献中应用最多的苯的表达式

（二）共振论和分子轨道理论对苯芳香性的解释

1 共振论

共振论认为苯共振于两个凯库勒结构（Ⅰ）和（Ⅱ）之间。



（Ⅰ）与（Ⅱ）是两个能量很低、稳定性等同的极限结构，它们之间的共振引起的稳定作用是很大的，因此杂化体苯的能量比极限结构低得多，共振论将极限结构的能量与杂化体的能量之差称为共振能，计算公式如下：

共振能＝极限结构的能量－杂化体的能量

苯的共振能可借助氢化热来估算，苯的极限结构式与环己三烯相当，环己三烯实际上是不存在的，它的氢化热用环己烯氢化热的三倍代替，其值是 $3\times119.3\ kJ\cdot mol^{-1}=358.0kJ\cdot mol^{-1}$，杂化体苯的氢化热是 $208\cdot 7kJ\cdot mol^{-1}$，所以苯的共振能为 $149.3kJ\cdot mol^{-1}$。两个等同的极限结构对苯的贡献是相同的，因此导致了碳碳键长的平均化和电子云的均匀分布。杂化体苯的正六边形结构及π电子云的均匀分布是环电流产生的原因。加成反应会破坏极限结构的共振，使稳定的苯转变为不稳定的1,3－环己二烯，因此难以进行；π电子云利于亲电试剂的进攻，取代反应最终不会破坏极限结构的共振而易于进行。

2 分子轨道理论

分子轨道理论把苯描述为一种离域的结构，它认为：苯分子的6个碳原子均为 sp^2 杂化的碳原子，相邻碳原子之间以 sp^2 杂化轨道互相重叠，形成6个均等的碳碳σ键，每个碳原子又各用一个 sp^2 杂化轨道与氢原子的1s轨道重叠，形成碳氢σ键。所有轨道之间的键角都为120°，由于 sp^2 杂化轨道都处在同一平面内，所以苯的6个氢原子和6个碳原子共平面，

（三）苯环上的亲电取代反应

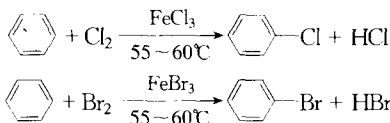
所谓芳香亲电取代是指亲电试剂取代芳核上的氢。苯的亲电取代称为苯的一元亲电取代，一元取代苯再在苯环上发生亲电取代称为苯的二元亲电取代。典型的芳香亲电取代有苯环的硝化、卤化、磺化、烷基化和酰基化。这些反应的反应

机制大体是相似的，如下所示：

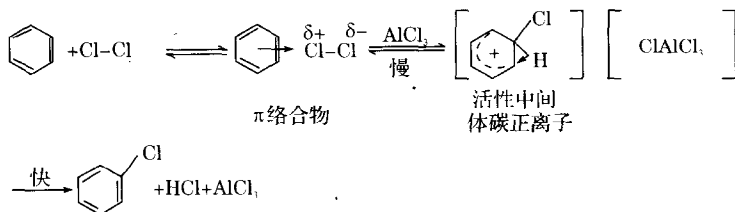


卤化反应

有机化合物分子中的氢被卤素(—X)取代的反应称为卤化反应。苯在路易斯酸如三氯化铁、三氯化铝等的催化作用下能与氯或溴发生苯环上的卤化反应生成氯苯或溴苯。

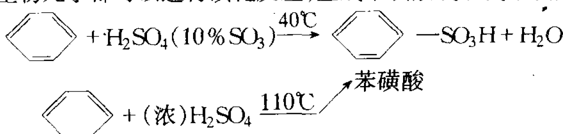


铁粉与氯或溴反应可生成三氯化铁或三溴化铁，因此也可以用铁粉代替三氯化铁、三溴化铁做催化剂。上述卤化反应的机制如下式所示：

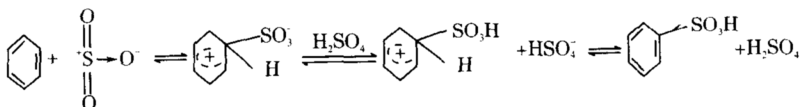


磺化反应

有机化合物分子中的氢被磺酸基($-SO_3H$)取代的反应称为磺化反应，苯及其衍生物几乎都可以进行磺化反应，生成苯磺酸或取代苯磺酸。

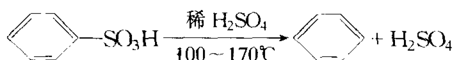


磺化反应的机制与硝化反应大体类似，首先是亲电试剂进攻苯环，生成活性中间体碳正离子，然后失去一个质子，生成苯磺酸或取代苯磺酸。最常见的反应机制如下所示：

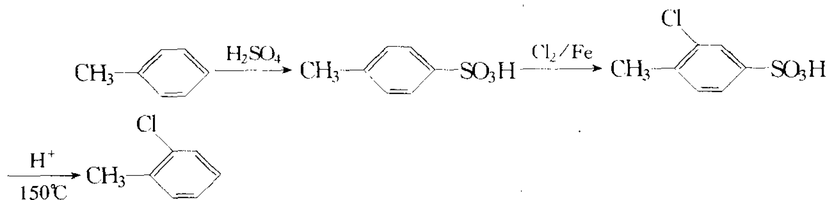


反应机制表明：磺化反应是可逆的。苯磺酸在加热下与稀硫酸或盐酸反应，

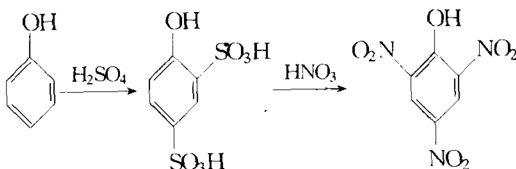
可失去磺酸基，生成苯，这是苯的磺化反应的逆反应。



磺化反应的可逆性在有机合成中十分有用，在合成时可通过磺化反应保护芳核上的某一位置，待进一步发生反应后，再通过稀硫酸或盐酸将磺酸基除去，即可得到所需的化合物。例如：用甲苯制邻氯甲苯时，利用磺化反应来保护对位。



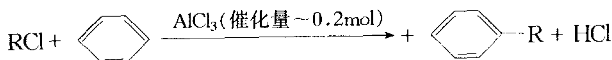
2,4,6-三硝基苯酚（俗称苦味酸）是一种很猛烈的炸药。制备苦味酸若直接用苯酚化，因酚极易被硝酸氧化，产量很低，间接生产法也利用了磺化反应的可逆性。

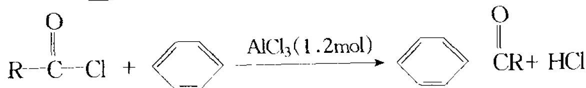


苯磺酸是有机强酸，在水中溶解度很大。

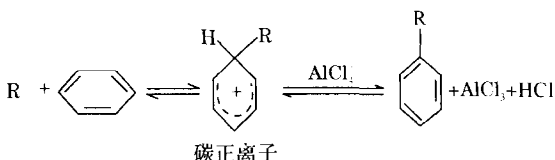
傅—克反应

有机化合物分子中的氢被烷基（—R）取代的反应称为烷基化反应，被酰基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}R$）取代的反应称为酰基化反应。苯环上的烷基化反应和酰基化反应统称为傅－克反应。



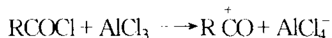


傅-克烷基化反应（Friedel-Crafts alkylation）的反应机制与磺化、硝化类似，首先在催化量催化剂的作用下产生烷基碳正离子，它作为亲电试剂向苯环进攻，形成碳正离子，然后失去一个质子生成烷基苯。

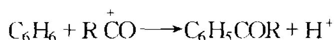


碳正离子

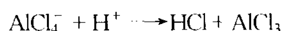
傅—克酰基化反应(Friedel-Crafts acylation)的反应机制和烷基化是类似的，也是在催化剂的作用下，首先生成酰基正离子，然后和芳环发生亲电取代。



$$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}O + AlCl_4^-$$



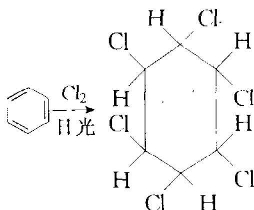
$$C_6H_6 + R\overset{+}{C}O \longrightarrow C_6H_5COR + H^+$$



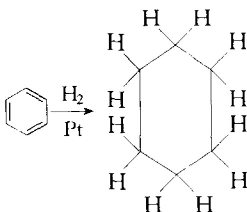
$$AlCl_4^- + H^+ \longrightarrow HCl + AlCl_3$$

(四)苯的加成反应

苯也能发生加成反应，但奇特的是在发生加成反应时，一般总是三个双键同时发生反应，生成一个环己烷的体系，只在个别情况下，一个双键或两个双键可以单独发生反应。如苯和氯在阳光下反应，就生成六氯代环己烷：



催化加氢也是类似的，一步生成环己烷：



典型例题解析


烃A含92.26%(质量)的碳。A与过量的干燥溴化氢于敞口容器中在光照下作用，很快形成含溴43.18%(质量)的产物B。A与浓溴化氢水溶液之间

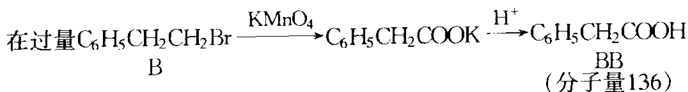
的反应，即使在这两种液体搅拌的情况下，也进行得很慢，生成的主要产物为化合物 C。B 和 C 两种物质都能与热的高锰酸钾溶液反应。当用过量的高锰酸钾作用于 B 和 C 而得到的反应产物的水溶液被酸化时，在两种情况下生成了不含卤素的无色晶体物质，分别表示为 BB 和 CC。1g BB 能与 73.4mL 的 0.1 mol/L NaOH 溶液完全反应，而 1g CC 能与 81.9mL 的 0.1mol/L NaOH 溶液反应。

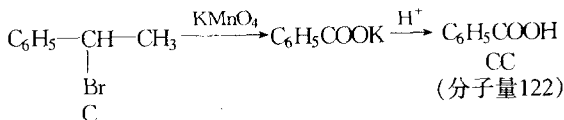
1. 试确定物质 A、B、C 结构；
2. 试写出产物 BB 和 CC 的化学式；
3. 试指出物质 B 和 C 的结构；
4. 试写出题中所述反应的图式；
5. 试说明由烃 A 生成 B 和 C 的反应图式。

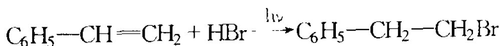
解答　烃 A 中 C、H 比为 1:1；A 与过量 HBr 在光照下反应生成 B，说明是双键与 HBr 起自由基加成反应，根据 B 中含溴量为 43.18%，可计算出烃 A 的分子量为 104。

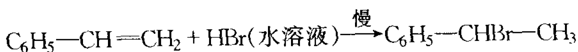
烃 A 的分子式为 C_8H_8，其中不饱和度 5，减去一个苯环，还剩下一个双键。

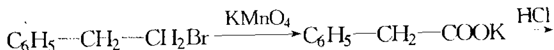
A 的结构式为 $C_6H_5CH{=}CH_2$，B 的结构式为 $C_6H_5CH_2CH_2Br$（在光照条件下与 HBr 的加成是自由基加成，产物为反马氏规则产物）。C 的结构式为：$C_6H_5CHBr{-}CH_3$，这是亲电加成，符合马氏规则。

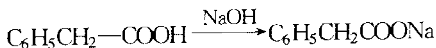


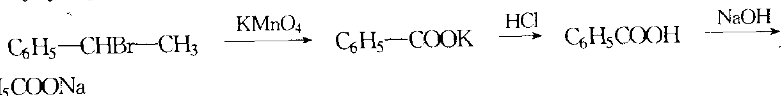






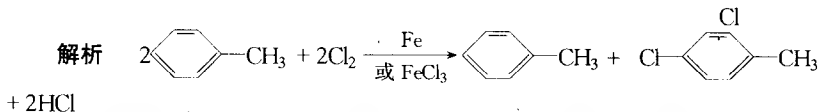






例2　某一乡镇企业以甲苯和氯气为原料（物质的量之比为 1:1），用紫外线照射以合成一氯甲苯（苄氯），设备采用搪瓷反应釜。为使反应均匀进行，使用铁

搅拌器进行搅拌。反应结束后，发现一氯甲苯的产率不高，而且得到了其他产物。试说明原因，并写出有关化学反应方程式。

解析 

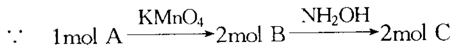
$+ 2HCl$

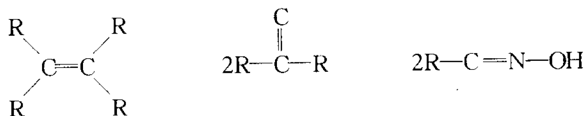
例3 有机物 A 具有如下性质：燃烧 2.324g 的 A，生成两种气体的混合物 7.73L(100℃，101.325kPa)，将混合物冷却至 23.5℃(101.325kPa)，气体体积减少到 57.5%，物质 A 与 $KMnO_4$ 反应，生成唯一的有机产物 B，但它不能使溴的 CCl_4 溶液褪色。如向制得的化合物 B 中加入过量的 NH_2OH，则生成易分离的物质 C，而由 2.324g 的 A 可以得到不多于 2.758g 的 C。

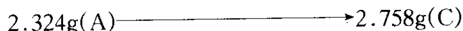
1. 试确定 A 并写出它的结构式；
2. 解释所述化学实验的结果；
3. 试写出所述反应的方程式。

解析 燃烧有机物 A(100℃)时得到两种气体，$CO_2 + H_2O$(蒸气) = 7.73L (0.252mol)，冷却到 23.5℃时只剩下 CO_2 4.44 L(0.182mol)，H_2O 0.07mol

则 A 中：$W_C + W_H = 2.324$g，此为燃烧前 A 的重量，故 A 中只含 C、H。A 可表示为 $NH_2OH \rightarrow$C，说明 A 中含有 $\gt C=C\lt$，设 A 结构式为 $(R_1)(R_2)C=C(R_3)(R_4)$，B 中含有 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$，设 B 为 $(R_1)(R_2)C=O$　$(R_3)(R_4)C=O$，由于 B 为唯一产物，说明是同一种酮，即 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$，即 A 为 $(R)(R)C=C(R)(R)$。







增加重量　$\Delta W = 2.75\text{g} - 2.324 = 0.434\text{g}$

∵ 从 A→C,增加的是═N─OH,相当于$\frac{0.434}{14+16+1}=0.014(mol)$。

∴ A的物质的量$=\frac{0.014}{2}=0.007(mol)$

A的分子量为:$\frac{2.324}{0.007}=332$

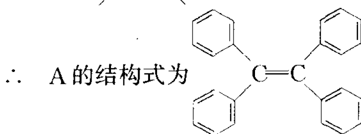
由$(C_{13}H_{10})_x$得 $(13\times12+10\times1)x=332, x=2$

A的分子式为$C_{26}H_{20}$。

则A的不饱和度为 $(2\times26+2)-20/2=17$

减去一个 C═C ,取代基R的不饱和度总和为16,

∴ A的结构式为



方程式: $C_{26}H_{20}+31O_2 \xrightarrow{燃烧} 26CO_2+10H_2O$

$3Ph_2C═CPh_2+4KMnO_4+2H_2O \longrightarrow 6Ph_2CO+4MnO_2+4KOH$

$Ph_2CO+NH_2OH \longrightarrow Ph_2C═NOH+H_2O$

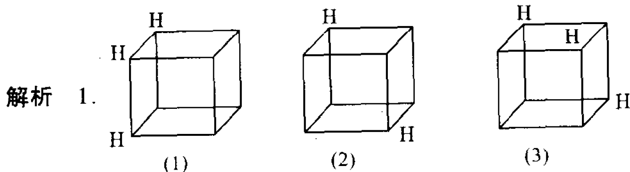
例4 1964年Eaton和Cole报道了一种称为立方烷的化合物,它的分子式为C_8H_8,核磁共振谱表明其中的碳原子和氢原子的化学环境均无差别。若用四个重氢(氘)原子取代氢原子而保持碳架不变,则得到的四氘立方烷$C_8H_4D_4$有异构体。

1. 用简图画$C_8H_4D_4$的所有立体异构体,并用编号法表明是如何得出这些异构体的。给出异构体的总数。

2. 常见的烷的异构体通常有几种类型?画出的异构体是否都属于同种类型?

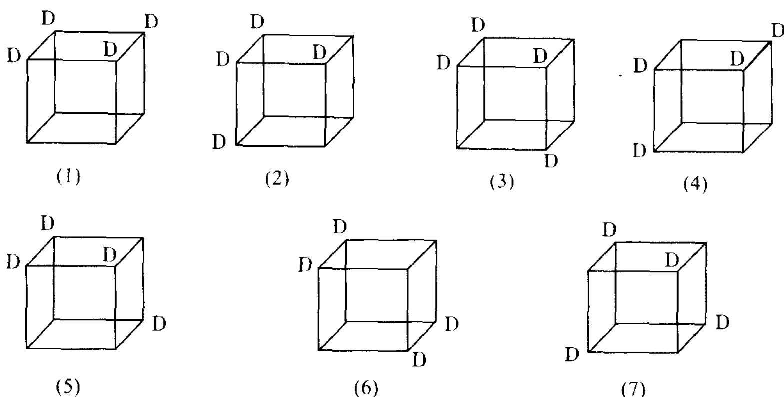
3. 用五个氘原子取代立方烷分子里的氢原子得到五氘立方烷$C_8H_3D_5$,其异构体有多少个?

解析 1.



2. 其中(3)、(4)属对映异构体,其余均属非对映异构体,烷无顺反异构体。

3. $C_8H_3D_5$有3个异构体,其中(2)有对映异构体。

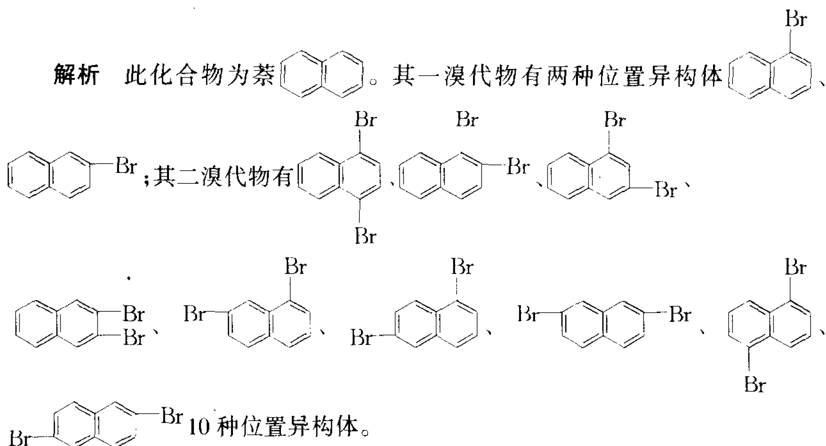


(1) (2) (3) (4)

(5) (6) (7)

例5 某有机化合物分子式为 $C_{10}H_8$，某一溴代化合物有 2 种，其二溴代化合物有几种？

解析 此化合物为萘。其一溴代物有两种位置异构体、；其二溴代物有、、、、、、、、、10 种位置异构体。

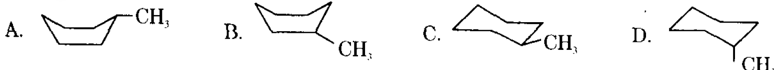


例6 下列物质哪一个可能以顺反异构体形式存在？（　　）

A. C_2H_3Cl　　B. $C_2H_4Br_2$　　C. $C_2H_2Cl_2$　　D. $C_6H_4Cl_2$

解析 C 因为 A. CH_2═CHCl 有一个 C 原子上所连二个原子相同，B. 均为 σ 键可自由旋转，D. 取代苯只有位置异构，所以均不能产生顺反异构体。而 C. 有两种位置异构体，其中 $CH_2=CCl_2$ 的 C 原子上所连二个基团相同，无顺反异构体；而 CHCl＝CHCl 每个 C 原子上所连二个基团均不相同，故有顺反异构体。

例7 下列构象中哪一个最稳定？

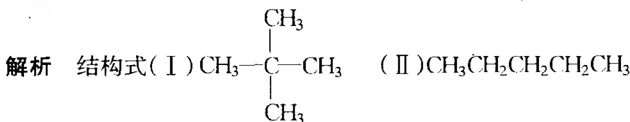


解析 椅式构象与船式比较，椅式稳定，甲基在 a 键与在 e 键比较，在 e 键的能量低，故 C 最稳定。

例8 比较 $CH_3—CH_3$（Ⅰ）；$CH_3—CH═CH_2$（Ⅱ）；$CH_3—C≡CH$（Ⅲ）；$CH_2═CH—C≡CH$（Ⅳ）各化合物中 C—C 单键的键长。

解析 因各化合物中 C—C 单键的键长分别是：（Ⅰ）153pm、（Ⅱ）151pm、（Ⅲ）145.6pm、（Ⅳ）143.2pm，故（Ⅰ）>（Ⅱ）>（Ⅲ）>（Ⅳ）。这是因为各化合物的杂化轨道分别是：（Ⅰ）$sp^3—sp^3$，（Ⅱ）$sp^3—sp^2$，（Ⅲ）$sp^3—sp$，（Ⅳ）$sp^2—sp$，s 成分越大，电子云越靠近核，键长越短。

例9 比较新戊烷（Ⅰ）和正戊烷（Ⅱ）的沸点和熔点。



熔点（Ⅰ）－17℃　　（Ⅱ）－130℃

沸点　　　9℃　　　　　36.1℃

新戊烷熔点比正戊烷高而沸点比正戊烷低，是由于新戊烷对称性比较高，而正戊烷分子间接触面较大。

例10 下列游离基哪一个最稳定？



解答 B。

例11 3-甲基-1-丁烯与 HBr 反应的主要产物是什么？

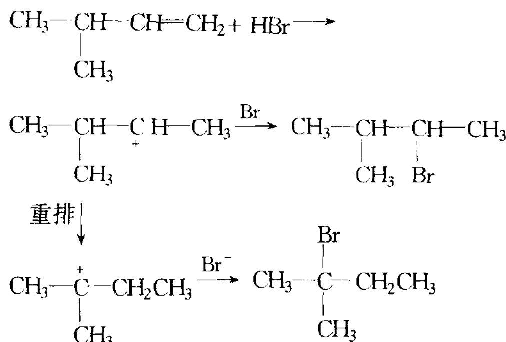
A. 2-溴-3-甲基丁烷与 2-溴-2-甲基丁烷

B. 2-溴-3-甲基-1-丁烯与 2-溴-3-甲基丁烷

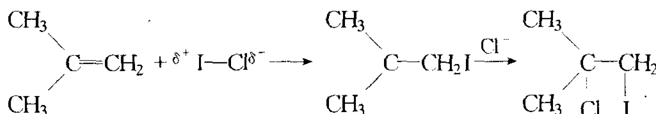
C. 1-溴-3-甲基丁烷

D. 3-溴-3-甲基-1-丁烯

解析 按 Markovnikov 规则

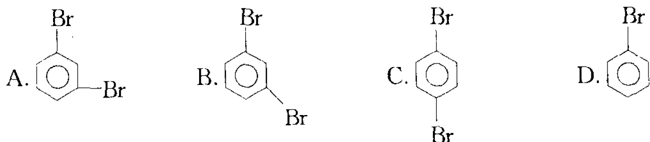


对 Markovnikov 规则的现代解释是：不对称烯烃与极性试剂加成时，加成反应总是通过较稳定的碳正离子中间体进行，例如，



但是烯烃与 HBr 在非极性溶剂中有过氧化物存在下，发生自由基加成反应，得反 Markovnikov 规定产物，其它卤代物不发生这种反应。

例12 某溴苯与 $Br_2 + FeBr_3$反应只得到一种三溴苯产物，该溴苯应为：



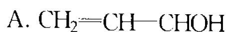
解析 C 因—Br 是邻对位定位基，所以，A. 和 B. 都有两种三溴苯产物，而 D. 有 3 种三溴苯产物。

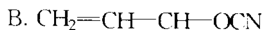
例13 下列化合物在光照下分别与溴的四氯化碳溶液作用，哪一个反应最快？（ ）

A. 苯　　B. 环已烷　　C. 甲苯　　D. 氯苯

解析 因为 C_6H_5—CH_3 最稳定，所以为 C。

例14 下列四种化合物,哪一种是 $CH_2=CH—CH=O$ 和 HCN 的主要加成产物?

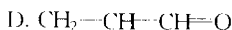








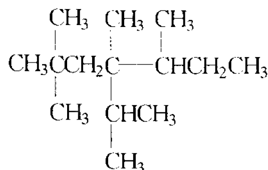




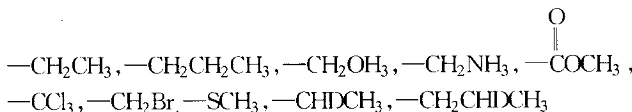
解析 D为共轭加成。

知识精讲和能力培养

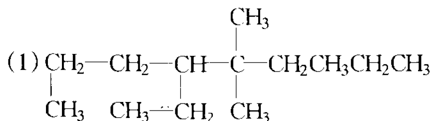
1. 有多少氢原子连接在一级、二级、三级和四级碳原子上?
2. 下列构造式中:(1)指出一级、二级、三级碳原子;(2)圈出一级烷基、二级烷基、三级烷基各一个。

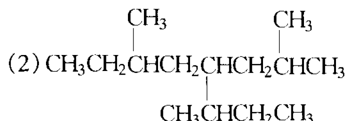


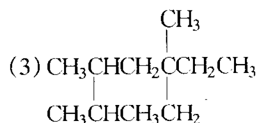
3. 将下列基团按顺序规解,由大到小顺序排列。

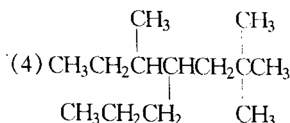


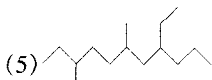
4. 用IVPAC命名法命名下列化合物。





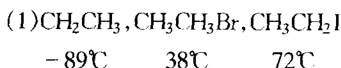


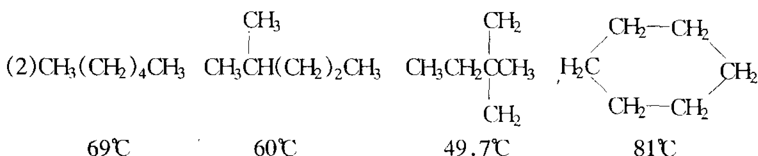
(4) 

(5) 

(6) 

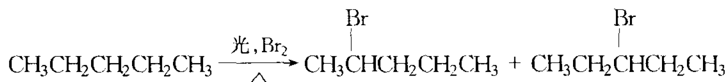
5. 解释下列化合物的沸点顺序：



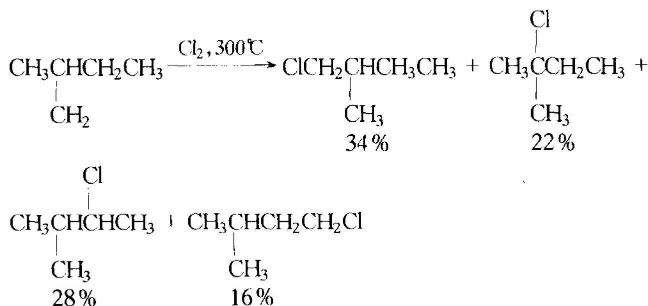


6. 写出 $C_5H_{11}Cl$ 可能的构造异构体，并命名，指出与氯原子相连的碳原子级数。

7. 解释下列反应得引两个产物的原因，并估计哪一个产物较多？



8. 2-甲基丁烷氯化时，产生四种可能的异构体，它们的相对含量如下式所示。



上述反应结果与自由基的稳定性 3°＞2°＞1°是否矛盾，请解释，并计算 1°H，2°H，3°H°反应活性之比（二种 1°H 合并计算）。

9. 其化学式为 C_7H_{14} 的饱和烃，只含一个一级碳原子，写出该化合物的所有结构并命名之。

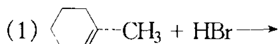
10. 举例说明分子中的 3 种张力：(1)扭转张力；(2)角张力；(3)范德华空间排斥力

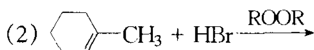
(范氏张力)。

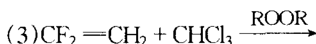
11.(1)写出 C_4H_8 有多少异构体。

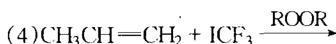
(2)写出(a)$ClCH=CHCl$ (b)$ClCH=CHC(H)(Br)CH_2CH_3$ (c)$ClCH=CH-CH=CHCl$ 分别有多少立体异构体。

12.预测下列反应的主要产物。

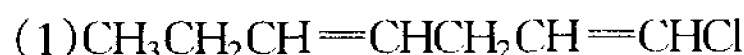








13.试预测只加 1mol 溴时有选择地与下列化合物中的一个碳碳双键发生加成所得的产物。







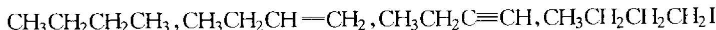




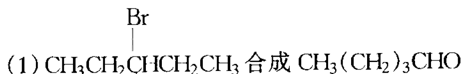


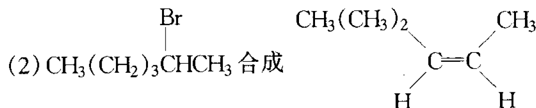
14.写出 C_5H_8 链形的构造异构体。

15.用化学方法鉴别下列化合物:

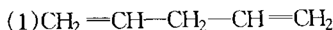


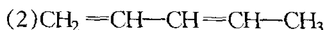
16.从已给原料出发合成指定化合物。



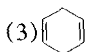
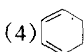


17.下列化合物与等物质的量的 Br_2 发生加成反应时,可能得到哪些产物?

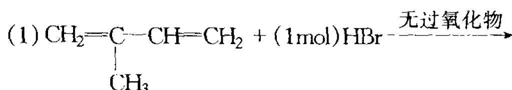




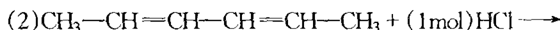
(2)$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$

(3)　(4)

18. 下列反应可能生成什么产物？为什么？



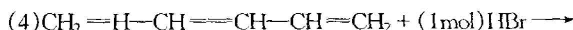
(1) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + (1mol)HBr \xrightarrow{无过氧化物}$



(2)$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3 + (1mol)HCl \longrightarrow$



(3)$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3 + (1mol)Cl_2 \longrightarrow$



(4)$CH_2=H-CH=CH-CH=CH_2 + (1mol)HBr \longrightarrow$

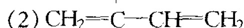
19. 碳酸根能写出几个等同的数极式？用共振的方式表示之。

20. 用共振论解释为什么丙烯氯比乙烯氯易起取代反应。

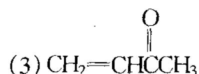
21. 用乙炔、丙炔以及其他必要的有机及无极试剂，合成下列化合物。



(1)$CH_3CClBrCH_3$

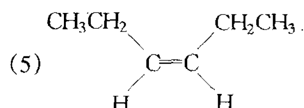
(2) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$



(3) $CH_2=CHC(=O)CH_3$



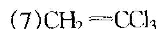
(4)$CH_2=CHOCH_2CH_2CH_2$



(5) $(CH_3CH_2)(H)C=C(CH_2CH_3)(H)$



(6)$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$



(7)$CH_2=CCl_3$

22. 请解释：

(1)为什么邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的沸点和熔点都不相同？

(2)为什么邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的沸点差别不大，而熔点差别较大？

(3)为什么对二甲苯的熔点比邻二甲苯、间二甲苯高？

23. 苯的6个碳碳键键长为什么是均等的？

24. 从化学式来看，苯是一个高度不饱和的化合物，为什么苯反而不易发生加成反应？

25. 苯乙稀和下列试剂有无反应？产生什么化合物？

(1)Br_2 在 CCl_4 中

(2)室温、低压、催化氯化

(3)高压、高温、催化氢化

(4)冷 $KMnO_4$

(5)热 $KMnO_4$

26. 分子式为 C_7H_{10} 的开环烃 A，可发生下列反应：

(1)A 经催化加氢可生成 3—乙基戊烷。

(2)A 与硝酸银溶液反应可产生白色沉淀。

(3)A 在 $Pd/BaSO_4$ 催化作用下吸收 1 摩尔氢生成化合物 B,B 可以生成橡胶状的物质 C。

请写出 A、B、C 的结构简式。

27. 1999 年合成了一种新化合物,本题用 X 为代号。用现代物理方法测得 X 的相对分子质量为 64;X 含碳 93.8%,含氢 6.2%;X 分子中有 3 种化学环境不同的氢原子和 4 种化学环境不同的碳原子;X 分子中同时存在 C—C、C═C 和 C≡C 三种键,并发现其 C═C 键比寻常的 C═C 短。

(1)X 的分子式?

(2)X 的可能结构。

28. 化合物 A 和 B 的元素分析数据均为 C 85.71%,H 14.29%。质谱数据表明 A 和 B 的相对分子质量均为 84。室温下 A 和 B 均能使溴水褪色,但均不能使高锰酸钾溶液褪色。A 与 HCl 反应得 2,3-二甲基-2-氯丁烷,A 催化加氢得 2,3-二甲基丁烷;B 与 HCl 反应得 2-甲基-3-氯戊烷,B 催化加氢得 2,3-二甲基丁烷。

1. 写出 A 和 B 的结构简式。

2. 写出所有与 A、B 具有相同碳环骨架的同分异构体,并写出其中一种异构体与 HCl 反应的产物。

第二章 烃的衍生物

竞赛要求

卤代烃

水解反应 …… 2

离子机理 …… 2

反应性(脂肪烃与芳香烃对比) …… 2

反应性(伯仲叔对比) …… 2

副产物(消除) …… 2

醇酚醚

氢键——醇与醚对比 …… 1

烯烃的氢化 …… 1

与无机酸成酯 …… 2

伯仲叔的反应:LUCAS 试剂 …… 2

醇与的酚的酸性对比 …… 2

醚的氢化 …… 2

碘仿反应 …… 2

甘油的化学式 …… 1

醛酮

命名 …… 1

制备—醇的氧化 …… 1

反应—醛的氧化 …… 1

—与金属锌反应 …… 2

—与 HCN 加成 …… 3

—与 $NaHCO_3$ 加成 …… 2

—与 NH_2OH 加成 …… 2

—格林尼亚反应 …… 2

—斐林反应与托仑反应 …… 2

酮/烯醇互变异构 …… 2

羧酸及衍生物

诱导效应与强度 …… 2

制备:—从酯 …… 2

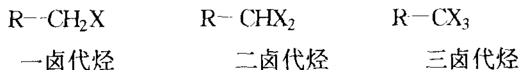
知识精讲和能力培养

一、卤代烃

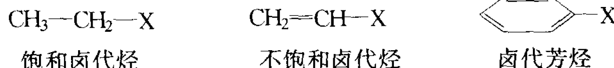
(一)分类与命名

(1)分类:烃分子中的氢原子被卤素取代即得卤代烃。通常我们所讲的卤代烃主要是指氯代烃、溴代烃和碘代烃,其分子中的官能团分别为 Cl、Br、I。卤代烃有以下几种分类方法:

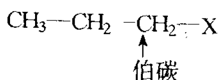
①根据卤代烃分子中卤原子的数目不同可分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃。

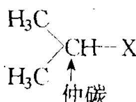


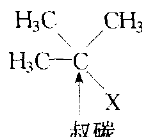
②根据分子中烃基结构不同可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和卤代芳烃。



③根据分子中与 X 直接相连的烃基碳原子不同可分为伯卤代烃、仲卤代烃和叔卤代烃。





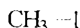


伯卤代烃　　仲卤代烃　　叔卤代烃

思考：卤代甲烷是不是伯卤代烃？

(2)命名：结构简单的卤代烃，根据其分子中相应的烃基和卤原子称为卤代某烃。例：

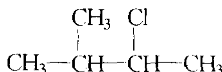


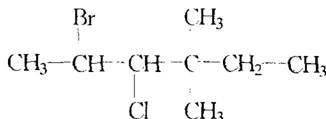




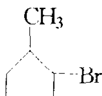
溴(代)乙烷　　碘(代)甲烷　　氯(代)乙烷

结构复杂的卤代烷，用系统命名法命名，其基本原则是：选择包括连接卤原子在内的最长碳链为主链，编号时，可将卤原子视为取代基，命名时取代基按优先次序排列。

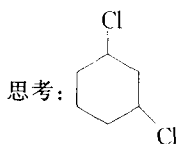




2-甲基-3-氯丁烷　　4,4-二甲基-3-氯-2-溴己烷



1-甲基-2-溴环戊烷

思考： 如何命名？

(二)物理性质

在室温下除 CH_3Cl、CH_3CH_2Cl、CH_3Br 是气体外，其他卤代烃都是液体或低熔点的固体。纯净的卤代烷都是无色的，但长期放置的碘代烷因为能析出碘而呈棕红色。因为 C—X 键是极性共价键，因此卤代烃的极性大于同碳烷烃，其沸点也高于同碳烷烃。

卤代烃有极性，但它由于不能与水形成氢键，因此不溶于水而易溶于有机溶剂。

当烃基相同，卤素不同时，卤代烃的沸点高低次序为：R—I＞R—Br＞R—Cl

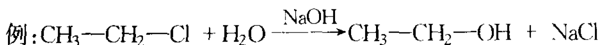
(三)卤代烷烃的化学性质

有机物的化学性质都与其官能团有关,卤代烃的官能团是X,因此,其化学反应主要发生在C—X原子及与C—X原子相邻的原子上(取代反应、消除反应等)。

1 取代反应

在一定条件下,卤代烃中的卤原子可以被—OH、—CN、—OR、—NH_2、—NO_3等基团取代而得到许多重要的化工原料。

(1)被羟基取代:在碱性条件下,卤代烷中的X可以被 —OH 取代生成醇。



例:$CH_3—CH_2—Cl + H_2O \xrightarrow{NaOH} CH_3—CH_2—OH + NaCl$

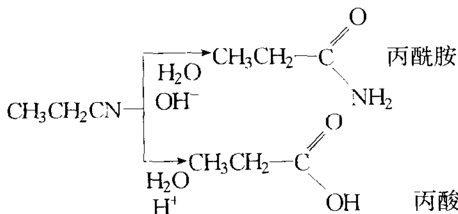
这个反应又称为卤代烷的水解反应,故可从卤代烃制醇。

(2)被氰基取代:在醇溶液中,卤代烷分子中的X可以被—CN取代生成腈。



$CH_3—CH_2—Cl + NaCN \xrightarrow{醇} CH_3—CH_2—CN + NaCl$

该反应可用于增长碳链,产物腈可以发生水解,但在不同的条件下生成不同的产物。例:



(3)被氨基取代:卤代烷与以与氨反应,NH_2取代X生成胺,这是实验室制备有机胺的主要方法。



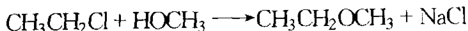
$R—Cl + NH_3 \longrightarrow R—NH_2 + HCl$

(4)被烷氧基取代

这个反应最早是在碱性条件下卤代烃与醇的反应,但反应速度很慢,且产率低,威廉姆森(Williamson)改进了这个反应,他采用烷氧基钠代替醇,使反应的速度大大增加,且反应几乎定量进行,因此,该反应又叫 Williamson 醚合成法。



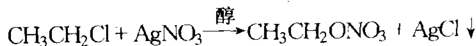
$R—Cl + R'—OH \longrightarrow R—O—R'— + HCl$



$CH_3CH_2Cl + HOCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaCl$

该反应尤其适用于混合醚的合成

(5)被硝酸根取代:在醇溶液中,卤代烃的X可以被硝酸银中的硝酸根取代生成硝酸酯和卤化银,利用这个反应,可以定性鉴定卤代烃的存在。



$CH_3CH_2Cl + AgNO_3 \xrightarrow{醇} CH_3CH_2ONO_3 + AgCl\downarrow$

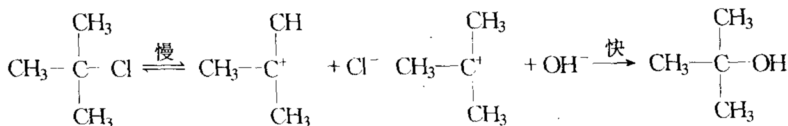
2 亲核取代反应的历程

以上介绍的反应均为亲核取代反应，关于其反应历程，我们做大体的介绍。

亲核试剂：带有孤电子对或负电荷的试剂。因亲核试剂富电子或带有负电荷，因此，它总是进攻缺电子的原子核。卤代烷的取代反应都是由亲核试剂进攻所引起，因而称为亲核取代反应，用 SN 表示。卤代烷的亲核取代可按 SN1 或 SN2 两种历程进行

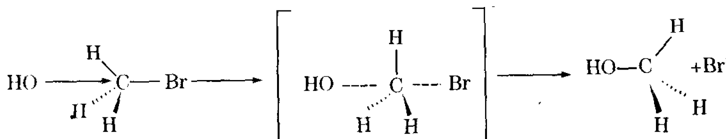
(1)单分子亲核取代反应历程(SN1 历程)

SN1 反应是分步进行的，首先是卤代烷离解成正碳离子和带有负电荷的离去基团，然后再与正碳离子结合生成取代产物。



在叔卤代烷的水解反应中，第一步反应因涉及到 C－X 键的断裂，反应的活化能高、速度慢，是控制反应速度的一步；而第二步反应属于离子间反应，速度较快。因此叔卤代烷的水解反应的速度只与第一步有关、也即只与叔卤代烷的浓度有关，故称之为 SN1 反应。

(2)双分子亲核取代反应历程(SN2 历程)



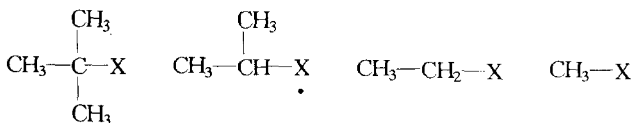
通过对溴甲烷的水解反应进行研究，发现其历程按下列方式进行：

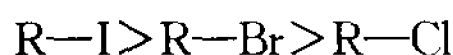
所以 SN2 反应是一步反应，反应过程中，溴甲烷和亲核试剂同时参与了该反应，因此，其反应速度与二种反应物均有关，称之为 SN2 反应。

亲核试剂进攻卤代烷分子时，总是从离去基团的背面进攻中心碳原子，从而引起构型的转化，这种构型的转化叫做瓦尔登转化(Walden Inversion)。

3 影响亲核取代反应的因素

(1)烷基的影响：由于 SN1、SN2 反应所经历的过程不同，因此，卤代烷中烷基的结构对两类反应历程的影响不同。从空间效应看，中心碳原子上连的取代基越多，体积越大，形成中间过渡态时基团间的排斥作用力越大，不易形成过渡态，故叔卤代烷易按 SN1 历程进行；从诱导效应看，中心碳原子上连的基团越多，越有利于形成稳定的正碳离子，也说明叔卤代烷易按 SN1 历程进行反应。





按 SN1 历程增加　　　　　　　　　按 SN_2 历程增加

(2)卤原子的影响:SN1 或 SN2 反应都涉及到 C—X 键的断裂,一般来讲,C—I的极化性较大,易断裂,而 C-Cl 键较困难,因此,当 R 相同而 X 不同时,卤代烷发生亲核取代反应的大小顺序为:

R—I>R—Br>R—Cl

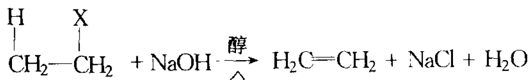
(3)亲核试剂的影响:亲核试剂对 SN1 反应无影响,对 SN2 反应,试剂的亲核性越强,即碱性越强,越有利于 SN2 反应。

(4)溶剂的影响:对 SN1 反应,溶剂极性增大时,溶剂化作用增大,使过渡态能量降低,反应速度加快;对 SN2 反应,则随反应物的结构不同而不同。



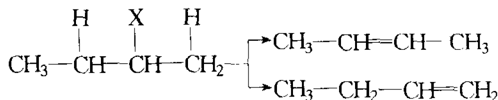
4 消除反应

卤代烃的醇溶液与碱一起加热时,可脱去一分子 HX 而生成烯烃。这种在两个相邻碳原子之间消去一个简单分子(如 HX、H_2O)生成双键的反应叫消除反应(Elimination)。



发生消除反应的条件是:β 碳原子上必须有 H 原子存在,否则消除反应无法进行。

(1)消除反应的方向:卤乙烷只有一种 β 氢原子,发生消除反应时只有一种产物,但 2-卤丁烷有两种 β 氢原子,故其消除产物应有二种。



前苏联化学家查依采夫(Saytzeff)在总结大量实验结果的基础上,总结出了烯烃发生消除反应时遵循的基本规律:卤代烷的在发生消除反应时,氢原子主要从含氢较少的双键碳原子上消去,称之为查依采夫规则。

但是,当 β-H 所处的位置受到较大基团所产生的空间位阻效应时,消除反应的方向不一定遵循查依采夫规则。

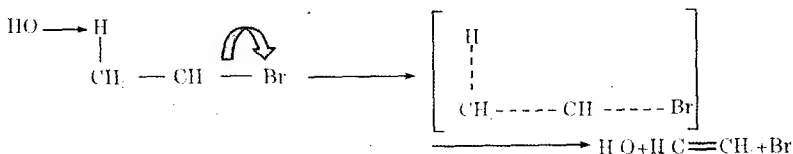
(2)消除反应的历程

与亲核取代反应相似，消除反应也有两种历程。

①单分子消除反应历程(E1 历程)：按 E1 历程反应时，分两步进行，首先是卤代烷在强碱性条件下发生异裂生成碳正离子和 X—，然后 HO—再进攻碳正离子生成烯烃和水。

与 SN1 历程相似，反应第一步 C—X 键断裂需要能量较大，是慢反应，第二步 HO—进攻正碳离子中的 β—H，反应速度较快。故 E1 反应的速度取决于第一步，即其反应速度只与卤代烷浓度有关，而与亲核试剂无关。

②双分子消除反应历程(E2 历程)：经研究认为，卤乙烷的消除反应按以下历程进行：当亲核试剂 HO—进攻 β—H 原子时，β—C 与 β—H 之间的电子云受 HO—的影响向暂时缺电子的 α—C 转移，同时 Br 原子因具有吸电子的诱导效应而使C—Br键的成键电子云向溴原子转移，即 Cβ—H、C—Br 的断裂及 Cα—Cβ 双键和 HO—H 的形成是协同进行的，因此，该反应速度既与卤代烷浓度有关，也与进攻试剂 HO— 的浓度有关，称之为双分子反应或 E2 反应。



(3)影响消除反应历程的因素

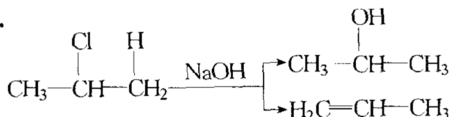
对 E1 反应：有利于正碳离子生成的因素都有利于 E1 反应的进行，即 β—C 上无吸电子基团，γ—C 上有斥电子基团，溶剂的极性大等。

对 E2 反应：有利于 B—H 断裂的因素都有利于 E2 反应的进行，即 B—C 上有强吸电子基团，试剂碱性强等。

5 亲核取代反应与消除反应的竞争

当卤代烷的碱性条件下进行水解反应时，除生成醇外，同时还有烯烃生成，尤其是叔卤代烷水解时，这种现象更加明显。

大量的实验事实表明：亲核取代反应与消除反应往往同时存在，并相互竞争，我们可以控制反应条件得到期望的产物。



(1)结构因素：因为亲核取代与消除反应在同一条件下进行，因此反应物的结构对产物有决定性影响。一般来讲，卤代烷的 α—C 上支链增加，不利于取代，而有利于 E2 反应进行。

(2)试剂的碱性:试剂的碱性越强,越有利于其进行 α—H 原子生成水,而易发生消除反应。

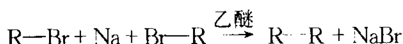
(3)溶剂的极性:溶剂极性越强,越有利于取代反应。

(4)反应的温度:高温有利于消除反应。

6 与金属反应

(1)武兹(Wurtz)反应

卤代烷与金属钠在乙醚溶液中反应可生成烷烃。

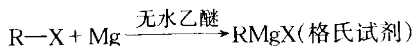


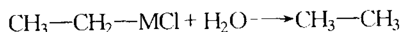
该反应仅限于结构相同的卤代烷,若结构不同则生成四种产物。

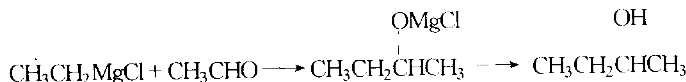
(2)与金属镁反应——格氏试剂的生成

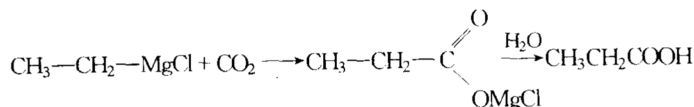
卤代烷在无水乙醚中与金属镁作用生成烷基卤代镁,烷基卤代镁是一种非常重要的试剂,在有机合成上有广泛的应用,因它是由法国化学家格利雅(Victor. Grignard)发现,因此又称为格氏试剂。

格氏试剂可以和含有活泼氢的有机物反应生成烷烃,也可以 CO_2、醛、酮、酯等反应而得到许多重要的产物,在有机合成上是增长碳链的主要方法。



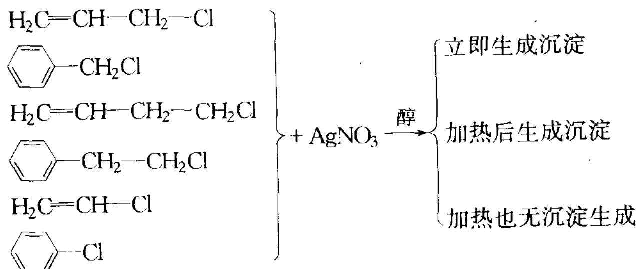






关于卤原子化学活性与其分子结构的关系

不饱和卤代烃和卤代芳烃中卤原子的化学活性与其分子结构有关,通常根据其与硝酸银的醇溶液反应生成卤代银的速度来判断其分子中卤原子的活性。



从上面的实验结果可以看出，不饱和卤代烯烃和卤代芳烃中卤原子的活性大小次序为：

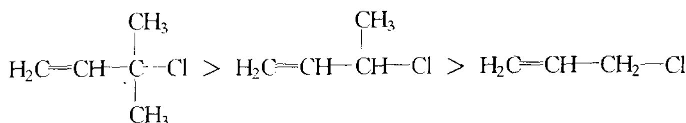
烯丙式＞乙烯式＞孤立式

但结构不同的卤代烷烃，其分子中卤原子的活性与其结构的关系为：

叔卤代烃＞仲氯代烃＞伯卤代烃＞卤甲烷

卤代烷分子中卤原子活性与孤立式卤代烯、卤代芳烃相似。因此卤代烃（包括不饱和卤代烃和卤代烷烃）分子中卤原子的活性次序应为：

烯丙式＞乙烯式＞孤立式（叔卤代烃）＞孤立式（仲氯代烃）＞孤立式（伯卤代烃）＞卤甲烷



不饱和卤代烃与卤代芳烃中卤原子活性差别的原因是：

烯丙式卤代烃中 C—X 键断裂后生成碳正离子，其正电荷可被不饱和键或芳环所分散而稳定。



即双键或芳环上的（电子可以向中心碳原子转移（发生 p-π（共轭作用），而使正电荷得以分散。因此，烯丙基和苄基正离子能够稳定存在，故 C—X 键易断裂，烯丙式卤代烃卤原子最活泼。

乙烯式卤代烃，由于 X 原子上的未成对电子可以与 C═C 双键或苯环发生 p-π共轭，使 C-X 键的成键能力加强，因此，C-X 键不易断裂，故乙烯式卤代烃中的卤原子最不活泼。



二、醇酚醚

（一）醇

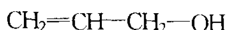
1 醇的分类与命名

（1）分类

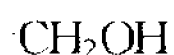
①根据醇分子中烃基的结构不同,可将醇分为饱和醇、不饱和醇、不饱和醇和芳香醇。



饱和醇



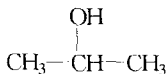
不饱和醇

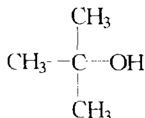



芳香醇

②根据醇分子中与 OH 直接相连的碳原子的类型不同可分为伯醇、仲醇和叔醇。







伯醇　　仲醇　　叔醇

③根据醇分子中含羟基的数目多少可分为一元醇、二元醇和多元醇。

如:甲醇、乙二醇、丙三醇

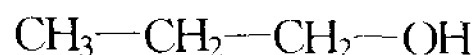
(2)命名

①普通命名法

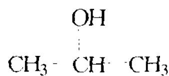
结构简单的醇适用于普通命名法来命名,其原则是根据相应的烃基称为"某醇"。例:



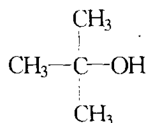
乙醇



正丙醇

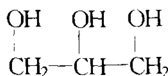


异丙醇

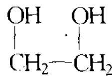


叔丁醇

一些早期发现且常用的醇也有用俗名表示。例



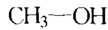
甘油



甘醇



酒精

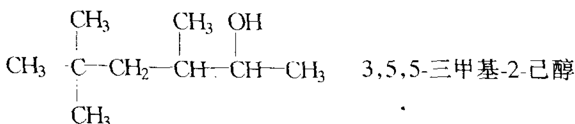


木醇

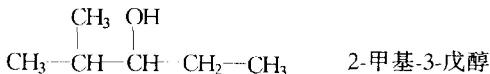
②系统命名法

选择包括—OH 在内的最长碳链为主链,根据主链碳原子的数目称为"某醇"。将主链编号时,应从靠近羟基的一端开始,命名时将取代基放在前面,并用阿拉伯数字标出羟基的位次。

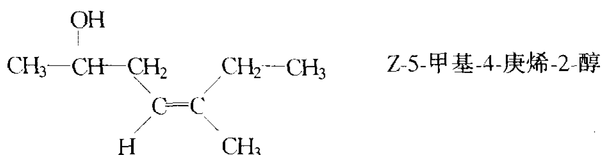




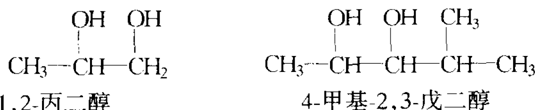
若从左右两端编号，羟基位次相同时，应使取代基位次较小，例：



对不饱和醇，则应选择包括不饱和键和双键在内的最长碳链为主链，编号时比靠近羟基的一端开始，命名时要标出不饱和键和双键的位次，若有顺反异构，要标出构型。若烯烃有顺反异构，但没有写出其立体结构，则不必标出其构型。如：



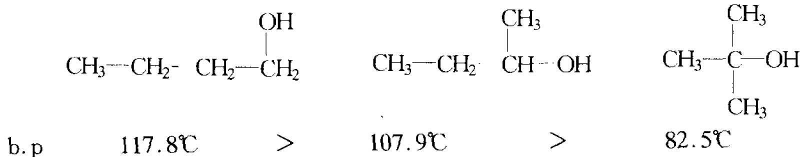
对于多元醇，编号时应使羟基的位次和较小，命名时，分别标出羟基的位次。



醇的物理性质

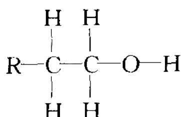
醇的沸点高于分子量接近的烷烃，这是因为：醇的极性大于烷烃，另外，醇可形成分子间氢键。有机物中的氢键即电负性较大的有未共用电子对的原子(如O、N等)与氢原子之间形成的微弱的作用力。O、N可作为电子供体，H可作为电子受体。

分子式相同的醇，分子中支链越多，沸点越低。例：



由于醇分子中的—OH可以与水分子形成氢键，因此，醇在水中有较大的溶解度，但随R基团的增加，其水溶性逐渐减小。

醇的化学性质



从醇的结构可以看出：—OH 为极性键，因此 H—O 键可断裂解离出 H^+，而使醇具有酸性；由于 C—OH 键也是极性键，因此 C—OH 键也可断裂，OH 被其他原子或基团取代；受 OH 吸电子的诱导效应，α-H 易被氧化；若有 β-H 存在，则β-H可与 OH 发生消除反应。

(1)醇的酸性——与活泼金属的反应

与水的性质相似，醇可以和金属反应放出氢气，同时生成醇金属化合物。醇分子中的氢原子没有水中氢原子活泼，因此，它与钠反应没有水激烈，且随醇分子中 R 基团的增大，它与钠的反应速度变慢。各种醇与金属钠反应的快慢顺序为：

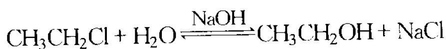
甲醇＞伯醇＞仲醇＞叔醇

利用金属钠与醇反应可以除去醇中的水，这是实验室中制备少量无水醇的方法。

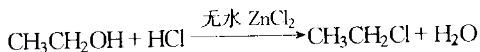
其他金属也可以与醇发生相似的反应，金属性弱则其反应速度比钠慢。

(2)取代反应

卤代烷可以发生水解反应生成醇，但这个反应是可逆的。在一定条件下，醇也可以被卤原子取代生成卤代烃，但由于 -OH 的亲核能力大于卤原子，因此这个反应主要向生成醇的方向进行。如果采用催化剂，并加大 HX 的浓度，则反应也可向生成卤代烃的方向进行。



$$CH_3CH_2Cl + H_2O \xrightleftharpoons{NaOH} CH_3CH_2OH + NaCl$$



$$CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow{\text{无水 } ZnCl_2} CH_3CH_2Cl + H_2O$$

通常用无水氯化锌与浓盐酸按 1∶1 的比例配成溶液与醇反应，代替不易操作的氯化氢气体，这样的溶液称为卢卡斯(Lucas)试剂。结构不同的醇与卢卡斯试剂反应的活性顺序为：

烯丙式醇＞叔醇＞仲醇＞伯醇＞甲醇

醇与卢卡斯试剂反应生成的产物氯代烷在卢卡斯试剂中不溶解，得到混浊溶液。结构不同的醇与卢卡斯试剂反应的速度差异明显，因此，我们可以通过让各种醇与卢卡斯试剂反应，根据其得到混浊的快慢可以对醇进行定性鉴定。室温下烯丙式醇和叔醇与卢卡斯试剂反应在 1 分钟内溶液变混，仲醇则需要 10 分钟，而伯醇和甲醇则难以发生反应。因此，利用卢卡斯试剂可以对伯、仲、叔三种醇进行区别鉴定。

为什么醇与钠反应是伯醇活泼，而醇与卢卡斯试剂反应又是叔醇活泼？可根据 R 基团的斥电子诱导效应，—OH 的吸电子诱导效应来解释。

R 具有斥电子诱导效应，而 O 原子具有吸电子诱效应，这两个效应在 C—O

键和O—H键之间的作用不同，R斥电子诱导作用使C—O键极性加强，而使O—H键极性减弱，因此在伯、仲、叔三种醇中，伯醇C—O键极性最弱，而O—H键极性最强，而叔醇则是C—O键极性最强，O—H键极性最弱。

(3)脱水反应

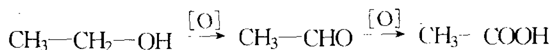
在加热、酸作用下，醇可发生分子内和分子间脱水，分别得到烯烃和醚。例如中学课本上介绍的乙醇与浓硫酸170℃和140℃两种情况下的反应。

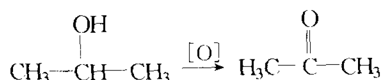
当酸过量，且反应温度升高时，有利于发生分子内脱水生成烯烃，低温有利于分子间脱水生成醚。

*若反应物含有二种类型的β-H，当发生分子内脱水时服从查依采夫规则。

(4)氧化反应

在酸性高锰酸钾或酸性重铬酸钾等化学氧化剂作用下，伯醇首先被氧化成醛、然后再氧化成酸；而仲醇被氧化成酮，叔醇因其无α-H原子，一般不被氧化。

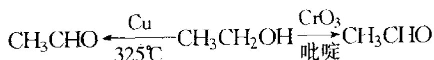




在有机化学上，加氧或去氢称为氧化，而将加氢或去氧称为还原。

上式中[O]代表酸性高锰酸钾($KMnO_4/H^+$)或酸性重铬酸钾($K_2Cr_2O_7/H^+$)等强氧化剂。

伯醇被化学氧化剂氧化后一般得到羧酸，但若采用特殊氧化条件，也可得到醛。例：



(5)与酸反应——酯化

醇可与有机酸、无机酸作用生成酯。发生酯化反应时，酸脱羟基醇脱氢。

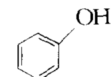
(二)酚

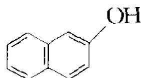
羟基取代苯环(芳环)上的氢原子以后所生成的化合物叫酚。

1 酚的分类与命名

(1)分类

①按酚分子中芳环不同可将酚分为苯酚、萘酚等。

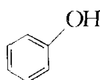

苯酚

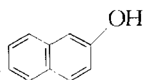

萘酚

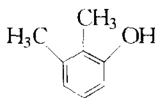
②根据酚分子中 —OH 的数目可分为一元酚、二元酚、多元酚等。

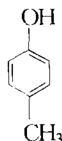
(2)命名

根据酚分子中相应的芳烃基称为某酚。若环上有取代基,则将环进行编号,编号时从—OH 开始,沿使取代基位次和最小的方向进行。例:

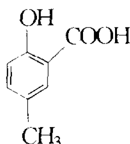

苯酚


β-萘酚(2-萘酚)


2,3-二甲基苯酚


4-甲基苯酚
(对甲基苯酚)

若芳环上除羟基外,还有—COOH、—CHO、$—SO_3H$ 等基团时,将羟基看作取代基。例:


5-甲基-2-羟基苯甲酸

 酚的物理性质

与醇相似,由于酚也能形成分子间氢键,因此其沸点远高于分子量相近的芳烃。由于酚羟基可与水形成氢键,因此,酚在水中的溶解度大于芳烃,但由于非极性芳环的存在,酚在水中溶解度较小。

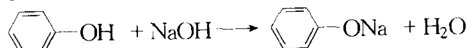
 酚的化学性质

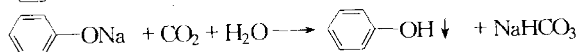
从苯酚的分子结构可以看出,羟基上的未共用电子对可以与苯环发生 p-π 共轭,从而加大了苯酚 O—H 键的极性,因此,苯酚具有弱酸性;又由于 p-π 共轭作用,使 C—O 之间的成键能力加强,因而 —OH 不易被取代,也不发生消除,但苯环上可发生亲电取代反应。

(1)酸性

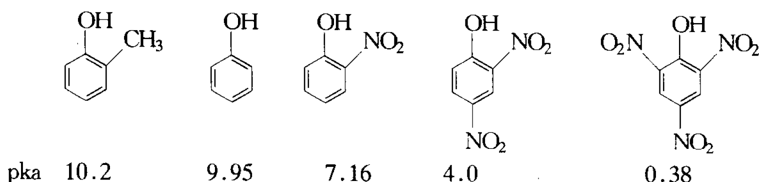
苯酚具有弱酸性,它可使酚酞的醇溶液褪色,其酸性

(pka=9.95)比碳酸弱(pka=6.34)。





当苯酚羟基的邻对位有吸电子基团时,其酸性增强,有斥电子基团时,酸性减弱。



(2)苯环上的取代反应

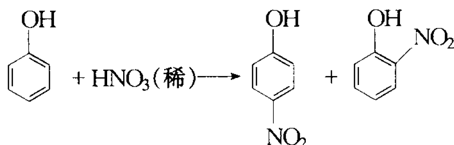
由于酚的羟基可以与苯环发生 p-(共轭作用,使苯环上电子云密度升高,因此苯酚易发生亲电取代反应。

①被溴取代

向苯酚溶液中加入溴水,则可生成 2,4,6-三溴苯酚白色沉淀,此反应可用于苯酚的定性鉴定。

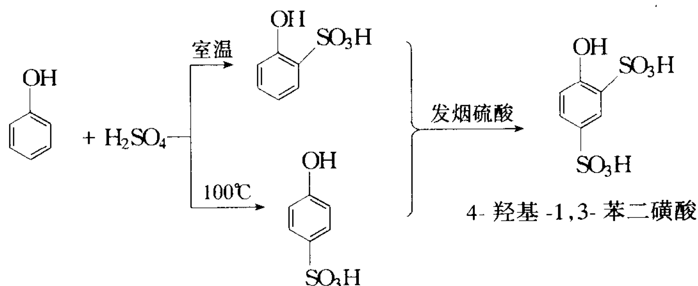
②被硝基取代

浓硝酸可使苯酚氧化,因此,苯酚的硝化在稀硝酸溶液中进行。



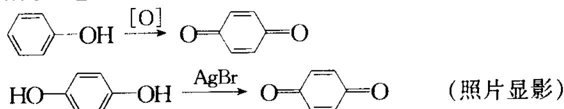
③被磺酸基取代

苯酚与浓硫酸作用,得到羟基苯磺酸,产物随反应温度变化而变化。



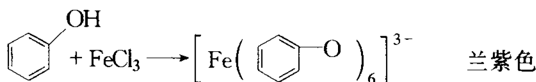
(3)氧化反应

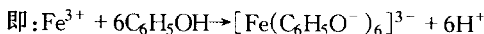
酚易被氧化,在空气中放置即可被空气中的氧所氧化生成醌,因此,长期放置的苯酚为红色。多元酚更易被氧化,甚至银离子即可将其氧化。



(4)与三氯化铁反应

多数酚可以与三氯化铁溶液作用生成有色物质,其颜色随酚结构的不同而不同。



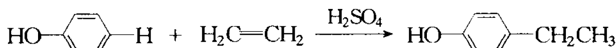


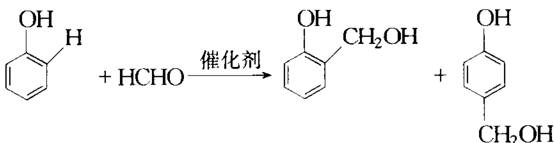
即:$Fe^{3+} + 6C_6H_5OH \rightarrow [Fe(C_6H_5O^-)_6]^{3-} + 6H^+$

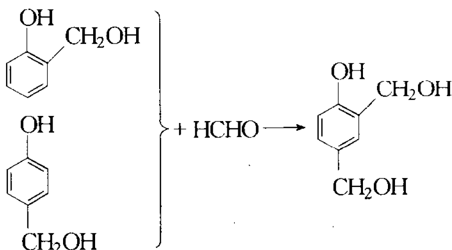
不但酚与三氯化铁溶液作用呈兰紫色,其他具有烯醇式结构的化合物与三氯化铁作用也可呈兰紫色,因此,三氯化铁溶液可作为酚及具有烯醇式结构定性鉴定的试剂。

(5)与烯烃及羰基化合物的加成

酚羟基邻对位上的氢比较活泼,可以与烯烃、羰基化合物发生加成反应。







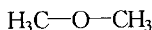
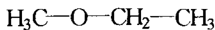
另外苯酚还可与甲醛反应生成酚醛树脂(俗称电木)。

(三)醚

1 醚的分类与命名

(1)分类

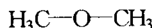
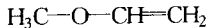
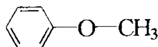
①根据醚分子中与O原子相连的两个基团是否相同,可分为简单醚和混合醚两类。

$H_3C—O—CH_3$　　$H_3C—O—CH_2—CH_3$

简单醚(单醚)　　混合醚(混醚)

②根据醚中烃基的结构不同,可将醚分为饱和醚、不饱和醚和芳香醚三类。

$H_3C—O—CH_3$　　$H_3C—O—CH=CH_2$

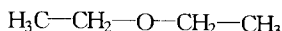
饱和醚　　不饱和醚　　芳香醚

(2)命名

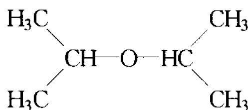
简单醚的命名是先写出烃基的名字,再在其后加上"醚"字。



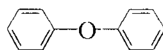
(二)甲醚



(二)乙醚

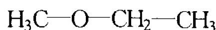


(二)异丙醚

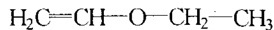


(二)苯醚

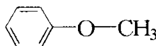
混合醚的命名则是先写简单烃基,再写出复杂烃基;不饱和醚先写饱和烃基,再写不饱和烃基;芳香醚先写芳烃基,再写脂烃基,然后在其后加上"醚"字。例:



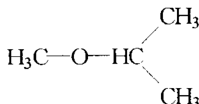
甲基乙基醚



乙基乙烯基醚

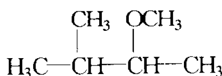


苯基甲基醚(苯甲醚)

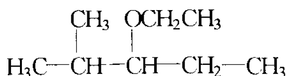


甲基异丙基醚

结构复杂的混合醚,可将小的烃基与O原子在一起称为"烷氧基",以烃为母体。例:



2-甲基-3-甲氧基丁烷

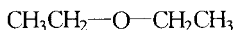


2-甲基-3-乙氧基戊烷

❷ 醚的物理性质

醚与醇属于同分异构体,但由于醚分子中没有OH,不能形成分子间氢键,因此,醚的沸点比其同分异构体醇低的多,而与分子量相近的烷烃接近。







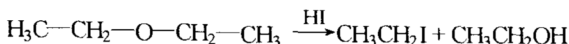
	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
M=	74	74	72
b.p=	117.2	34.5	36.1

由于醚分子中含有O原子,故可以与水形成氢键,因此,醚在水中有一定的溶解度,其水溶性大于烷烃小于醇。

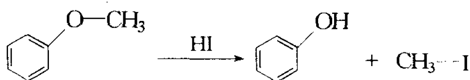
❸ 醚的化学性质

(1)醚键的断裂

在强酸性条件下,醚可与HI、HBr作用,醚键断裂生成碘(溴)代烷和醇(酚)。

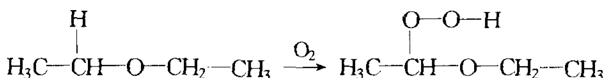


对于脂肪混合醚，则小的基团生成碘代烷，大的基团生成醇；而对于芳香醚，脂烃基生成碘代烷，芳烃基转变为苯酚。



(2)过氧化物的生成

α—C 原子上有氢原子的醚，在空气中放置，慢慢被氧化生成过氧化物。



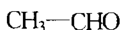
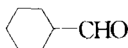
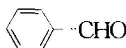
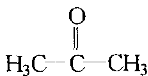
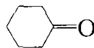
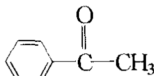
过氧化物不易挥发，受热会发生爆炸，因此，在使用乙醚且需要蒸馏时，不能蒸干，否则会引起爆炸。在使用乙醚(或其他醚)前要检查其是否含有过氧化物，检查的方法是：用碘化钾或淀粉—碘化钾试纸，如有过氧化物，可加入还原剂(如硫酸亚铁)除去。

三、醛、酮

(一)醛和酮的分类与命名

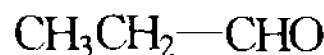
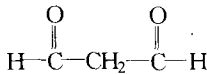
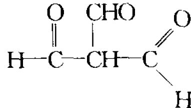
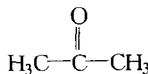
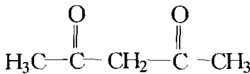
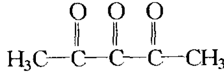
分类

(1)根据醛、酮分子中与羰基相连的烃基结构不同可分为脂肪醛酮、脂环醛酮、芳香醛酮。

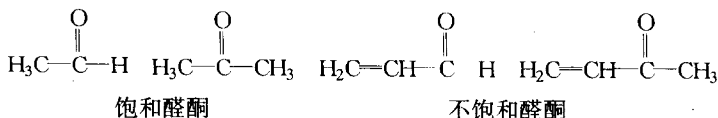
脂肪醛酮　　脂环醛酮　　芳香醛酮

(2)根据醛酮分子中羰基的数目可分为一元醛酮二元醛酮多元醛酮。

一元醛酮　　二元醛酮　　多元醛酮

(3)根据其分子中所含的烃基的饱和程度可分为饱和醛酮和不饱和醛酮。



饱和醛酮　　　　　　　　不饱和醛酮

❷ 命名

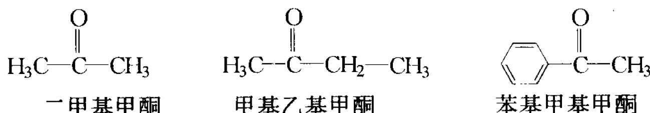
(1)习惯命名法

醛的习惯命名法与醇相似，根据其分子的碳原子数称为“某醛”。



甲醛　　　　　乙醛　　　　　丁醛

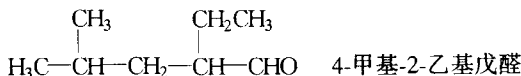
酮的习惯命名法则是先写出两个烃基的，然后在其后加上“甲酮”字。若二个烃基不同且均为脂烃基，则把小的烃基写在前面；若为芳香酮，则先写芳烃基，再写脂烃基。例：

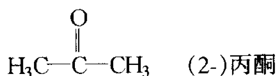


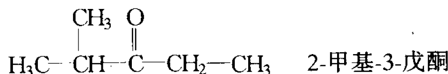
二甲基甲酮　　　甲基乙基甲酮　　　苯基甲基甲酮

(2)系统命名法

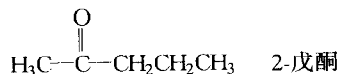
选择包括羰基在内的最长碳链为主链，编号时从靠近羰基的一端开始，命名时要标出羰基的位次。因醛的羰基总是在链端，因此醛羰基的位次可省略不写；而对于只有一种结构的酮，羰基的位次也可省略不写。例：



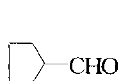


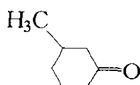


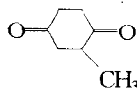




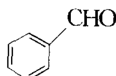
脂环醛以甲醛为母体，以环为取代基；脂环酮根据成环碳原子数称为“环某酮”；芳香醛酮则把芳烃基写在前面。例：

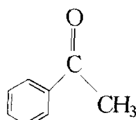


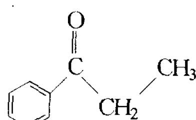




环戊基甲醇　　3-甲基环己酮　　2-甲基-1,4-环二酮



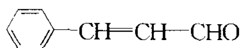




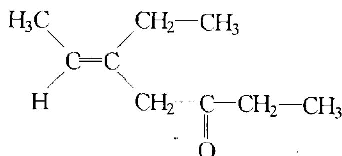
苯甲醛　　苯乙酮　　1-苯基-1-丙酮

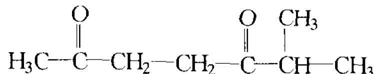
对不饱和醛酮,则应选择包括不饱和键和双键在内的最长碳链为主链,编号时从应使羰基位次较小,命名时分别标出不饱和键和羰基的位次。





丙烯醛　　3-(β)苯基丙烯醛





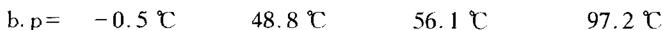
E-5-乙基-5-庚烯-3-酮　　6-甲基-3,5-庚二酮

(二)醛酮的物理性质

室温下,只有甲醛是气体,其他醛酮为液体或低熔点的固体。由于醛不能形成分子间氢键,因此,其沸点低于同碳醇。但由于羰基为极性键,故其沸点高于同碳烷烃。

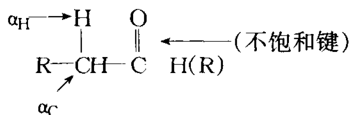


	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	CH_3CH_2CHO	CH_3COCH_3	$CH_3CH_2CH_2OH$
M=	58	58	58	60
b.p=	−0.5 ℃	48.8 ℃	56.1 ℃	97.2 ℃

由于羰基的氧可以与水分子中的氢原子形成氢,因此,醛酮可溶于水,尤其是低级醛酮可与水混溶,但随烃基碳原子数的增加,水溶性减小。

(三)醛酮的化学性质



醛酮的官能团是羰基,因此,其化学性质应表现在羰基以及与羰基相邻的碳

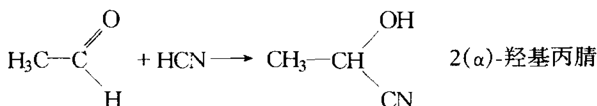
原子及氢原子上。

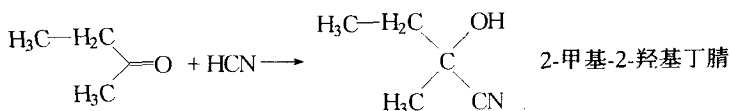
羰基是不饱和基团,因此可发生加成反应;受羰基吸电子诱导效应的影响,α—H 原子比较活泼,可发生取代等反应,醛分子中羰基上的氢原子易被氧化。

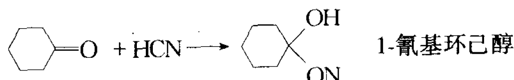
1 羰基上的加成反应

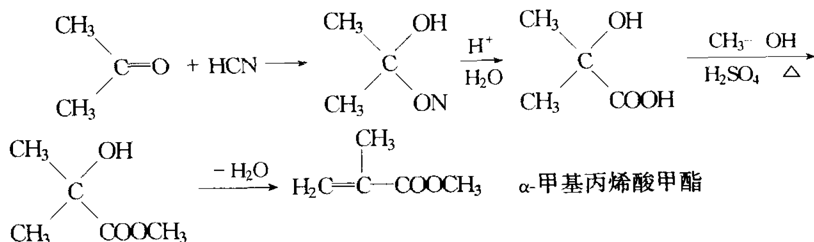
(1)与 HCN 加成

醛、脂肪族甲基酮及碳数低于 8 的环酮,可以与 HCN 发生加成生成 α-羟基腈,在有机合成上,利用这个反应来增长碳链。





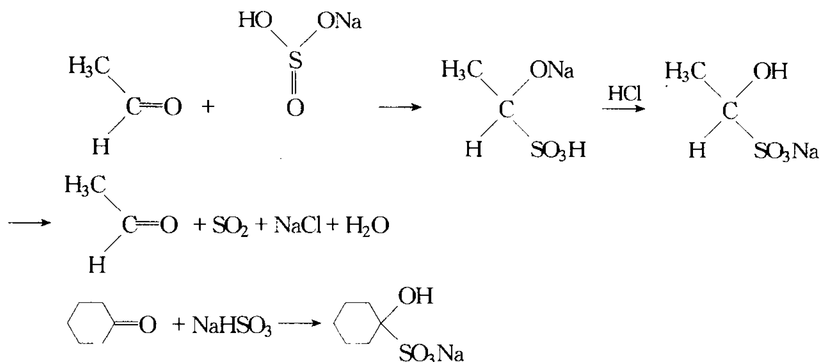




—CN 水解可生成羧基,利用这个反应在有机合成上用于官能团的转化。丙酮经一系列反应后生成 α—甲基丙烯酸甲酯,它是有机玻璃的单体,它聚合后生成有机玻璃。由于 HCN 剧毒且易挥发,在实验室中常用氰化钠和盐酸代替氢氰酸。

(2)与亚硫酸氢钠加成

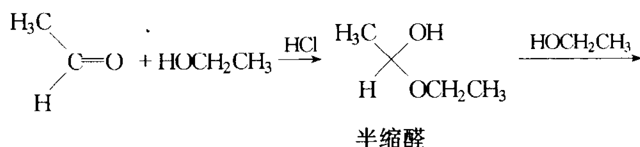
醛、脂肪族甲基酮及碳数少于 8 的环酮,可与 $NaHSO_3$ 发生加成,生成羟基磺酸钠。若反应时用饱和的亚硫酸氢钠溶液作为反应试剂,则加成产物——羟基磺酸钠在饱和亚硫酸氢钠溶液中不溶解而析出白色晶体。产物羟基磺酸钠在酸性条件下可水解得到原来的醛酮,因此,利用这个反应可鉴定、提纯醛酮。



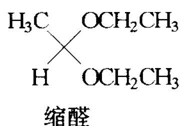


(3)与醇的加成

在无水氯化氢的作用下，醛可以和醇作用生成半缩醛或缩醛。反应进行时，先生成半缩醛，然后半缩醛再与一分子醇脱水生成缩醛。

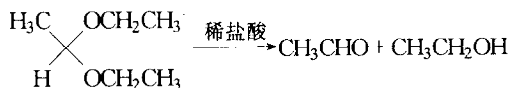


半缩醛

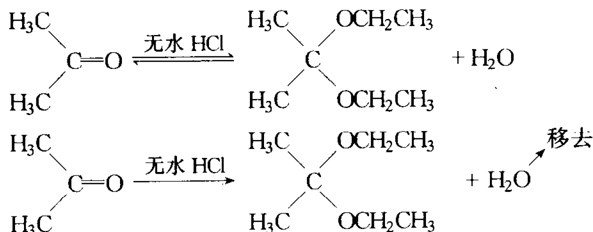


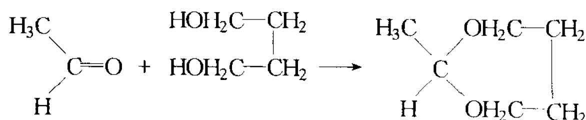
缩醛

缩醛不稳定，与稀酸作用，则重新分解为醛。



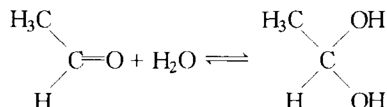
酮一般不与醇发生反应，既使反应生成物也不稳定。但若移去反应生成的水，则也可得到类似于缩醛的产物。例：



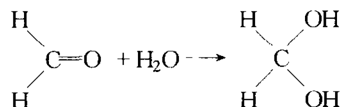


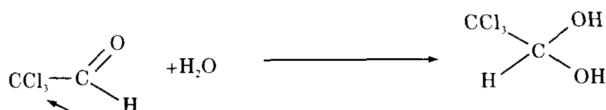
(4)与水加成

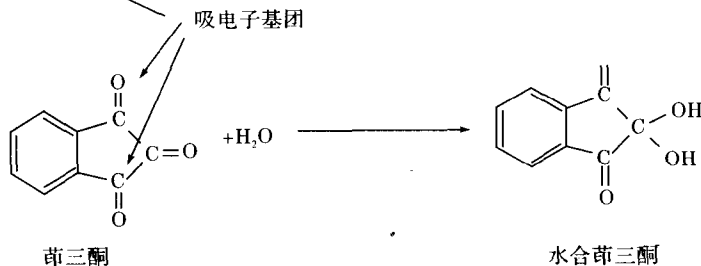
醛酮与水加成生成同碳二元醇,同碳二元醇不稳定,很易发生失水反应重新生成原来的醛酮。



但是,若羰基上连有吸电子基团或均为氢原子时,醛酮与水的加成产物(水合物)相当稳定,甚至可以被分离出来。

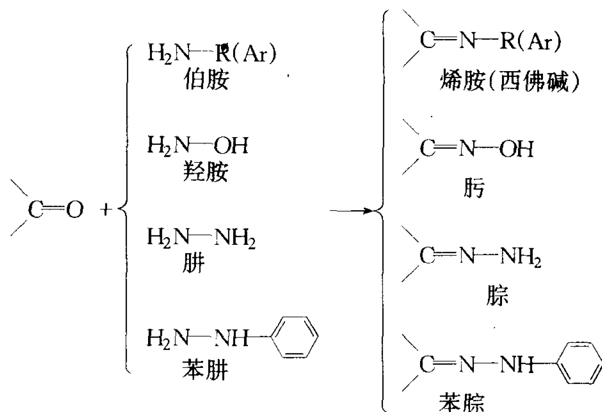


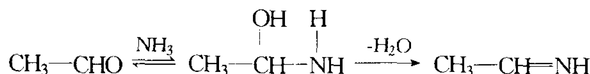




(5)与氨的衍生物的加成

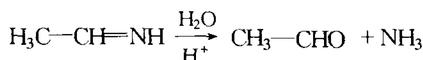
醛酮可与氨和氨的衍生物(羟胺、肼、苯肼等)发生加成—消除反应,生成烯胺、肟、腙等物质。



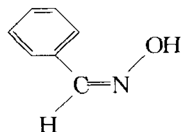


该反应是羰基化合物先与氨或其衍生物发生加成反应生成羟基胺，然后再脱去一分子水而得到加成—消除产物。

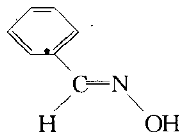
羰基化合物与羟胺、苯肼作用生成肟和苯腙均为结晶物质，而苯腙为黄色或橙黄色固体，因此，利用这个反应可以实现对羰基化合物进行定性鉴定。通常将羟胺、苯肼叫做羰基试剂。由于加成消除产物在酸性条件下可发生分解转变为原来的醛酮，故该反应也可用于羰基化合物的纯化。



醛酮与羟胺所形成的肟存在有顺反异构现象。例如苯甲醛肟就有顺式和反式两个异构体。



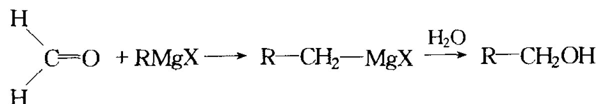
Z-苯甲醛肟

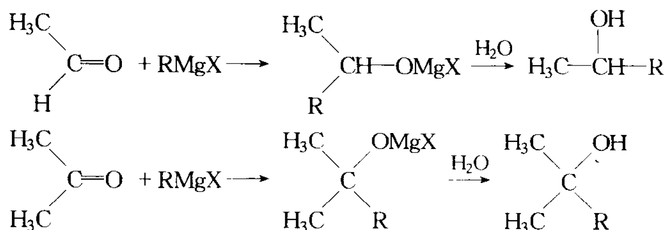


E-苯甲醛肟

(6)与格氏试剂加成

甲醛与格氏试剂作用生成伯醇，其他醛与格氏试剂作用生成仲醇，而酮则生成叔醇。





＊羰基上加成反应的历程＊

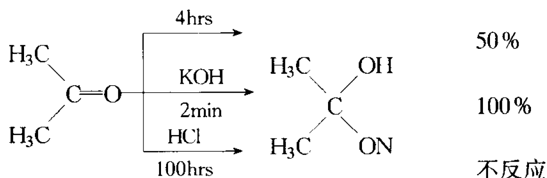
(1)亲核试剂与亲核加成反应

亲核试剂：带有负电荷或孤对电子的试剂。

亲核加成反应：由亲核试剂进攻所引起的加成反应。

(2)亲核加成反应的历程

下面是丙酮与 HCN 发生加成反应的实验结果：

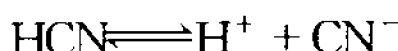


50%

100%

不反应

从上面的反应可以看出，碱可以催化这个反应，而酸则抑制该反应。因为进攻试剂 HCN 可发生电离生成 H^+ 和 CN^-：



$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$

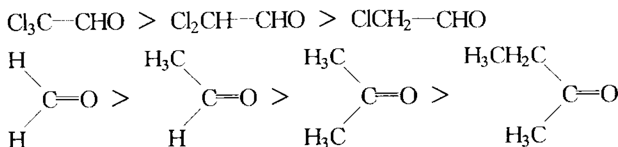
当向反应溶液中加入碱时，碱可以与 H^+ 结合生成水，而有利于 HCN 的解离，使 CN^- 浓度增加；而加入酸时，则不利于 HCN 的解离，即 CN^- 浓度减小，由此可以看出 CN^- 浓度增

加时，反应加速，而 H^+ 浓度增加时，反应速度变慢。由此可以推测，该反应是由 CN^- 进攻引起的，属于亲核加成反应。

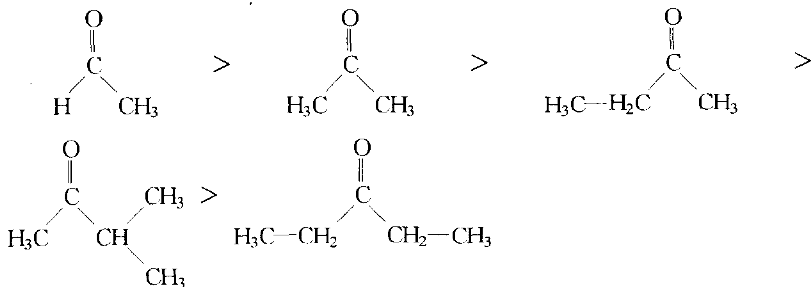
(3)影响亲核加成反应的因素

①电子效应：当吸电子基团与羰基相连时，可使羰基上的碳原子正电性增强，有利于亲核试剂的进攻；当斥电子基团与羰基相连时，加大了羰基碳原子上的负电性，不利于亲核试剂的进攻。因此，吸电子基团可加快反应，而斥电子基团则减缓反应。例：

$Cl_3C-CHO > Cl_2CH-CHO > ClCH_2-CHO$



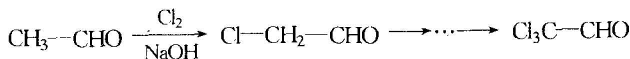
②空间效应:在决定亲核加成反应速度的步骤中,羰基碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化,其键角由 120°→109°28′,即键角变小,因此,当羰基上连的基团体积越大时,基团之间的排斥作用力也越大,内能越高,不易生成。故羰基上连有大的基团时,不利于反应进行。



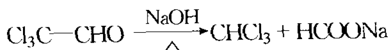
α—H的反应

(1)被卤原子取代

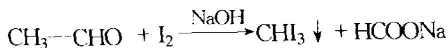
醛酮上的 α—H 原子可以被卤取代而生成卤代醛酮。当 α—H 原子被 X 取代后,由于 X 吸电子的诱导效应,使得产物的 α—H 原子更加活泼,因而可继续发生二次、三次取代,直至 α—H 被取代完毕。



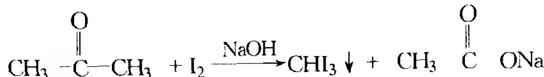
产物三氯乙醛在碱的作用下,C-C 键可发生断裂生成氯仿和甲酸钠。

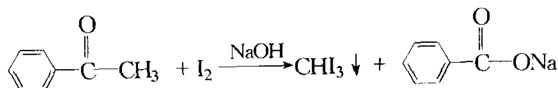


若乙醛与碘在氢氧化钠存在下反应,则产物为碘仿和甲酸钠,且由于碘仿在乙醛溶液中不溶解而析出淡黄色结晶。这个反应又称为碘仿反应。



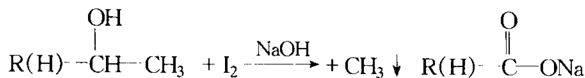
具有甲基酮结构 $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R(Ar)$ 的酮可发生类似的反应。例:





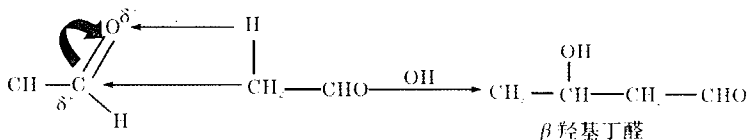
不但具有甲基酮结构的醛、酮可以发生碘仿反应,而且氧化后能生成甲基酮

结构的醇也可发生碘仿反应。

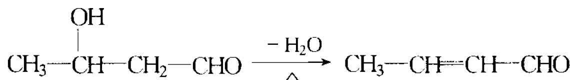


(2)羟醛缩合反应

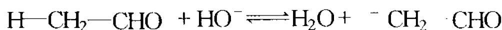
该反应于1872年由武兹发现。在酸、碱的作用下,一分子醛(酮)的α-H原子可以和另一分子醛(酮)的羰基发生加成反应,H原子加成羰基O原子上,其他部分加到羰基C原子上,生成β-羟基醛(酮),这种类型的反应叫羟醛缩合反应。

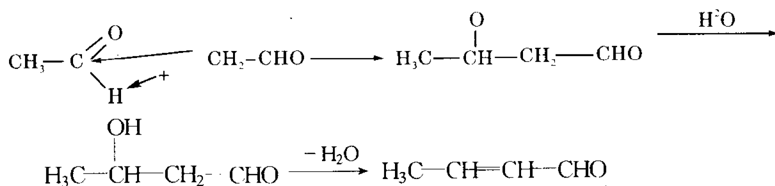


β—羟基丁醛不稳定,受热可脱去一分子水得到α,β-不饱和醛。

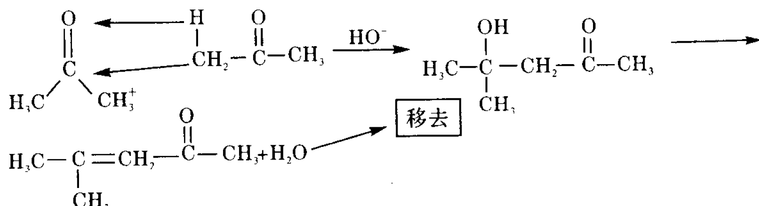


羟醛缩合反应的历程为:

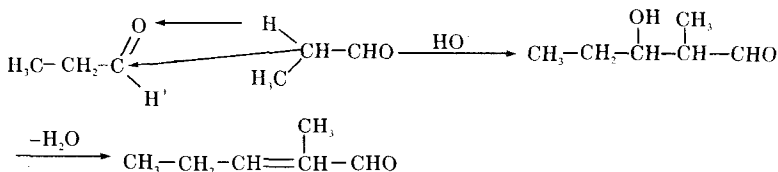


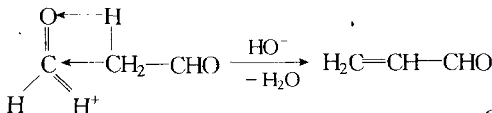


从以上反应历程可以看出,该反应属于亲核加成反应。酮可发生类似的反应,但比较困难,若不断除去反应生成的水,则也可顺利进行。

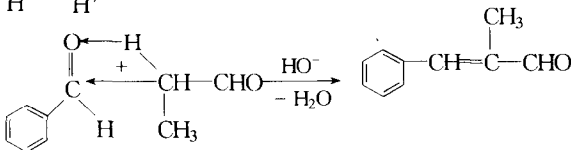


其他醛(酮),可发生类似的反应。例:





没有α-H的醛,也可以和另一分子含有α-H的醛发生反应,不含α-H的醛提供羰基,含α-H的醛提供α-H原子,这种类型的反应叫克莱森—施密特(Claisen-Schmidt)反应。例:

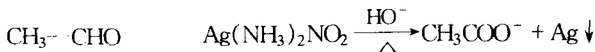


氧化还原反应

(1)氧化反应

①被托伦(Tollens)试剂氧化

托伦试剂是硝酸银的氨溶液[$Ag(NH_3)_2NO_3$],起氧化作用的是银离子。Ag^+在碱性条件下可将醛基氧化成羧基,而其本身被还原成单质银,若反应容器的器壁洁净,则生成的银离子可附着在器壁上而形成银镜,故该反应又叫银镜反应;若反应容器的器壁不洁净,则生成黑色银沉淀。



②被斐林(Fehling)试剂氧化

斐林试剂是由斐林试剂A和斐林试剂B两部分组成。斐林试剂A:硫酸铜溶液;斐林试剂B:酒石酸钾钠的氢氧化钠溶液。使用前将A、B等体积混合。该试剂起氧化作用的是Cu^{2+},在碱性条件下,该试剂可将脂肪醛氧化成羧酸,而芳香醛不被氧化。

由于该反应在碱性条件下发生,而在碱性条件下Cu^{2+}会生成$Cu(OH)_2$沉淀,而酒石酸钾钠可与铜离子形成络合物避免沉淀生成。

$$Cu^{2+}\ (浅兰色) + KOOC-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-COONa \longrightarrow Cu^{2-} \leftarrow KOOC-\underset{HO}{CH}-\underset{OH}{CH}-COONa\ (深兰色)$$

$$CH_3-CHO + Cu^{2+} \xrightarrow{OH} CH_3-COO^- + Cu_2O\downarrow$$

斐林试剂只氧化脂肪醛，不氧化芳香醛，而托伦试剂则氧化所有的醛，因此利用斐林试剂可区别脂肪醛和芳香醛。

③被强氧化剂氧化

常用的强氧化剂有酸性高锰酸钾或酸性重铬酸钾。无论脂肪醛还是芳香醛均能被强氧化剂氧化生成羧酸。酮在同样的条件下一般不被氧化，若强化氧化条件，则发生碳链的断裂，生成低碳数的羧酸。

$$CH_3-CHO \xrightarrow{KMnO_4/H^+} CH_3-COOH$$

$$C_6H_5-CHO \xrightarrow{KMnO_4/H^+} C_6H_5-COOH$$

(2)还原反应

①催化氢化　在 Ni、Pt 等催化作用下，醛、酮加氢生成醇。

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CHO \\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \end{array}\right\} \xrightarrow[Ni或Pt]{H_2} \left\{\begin{array}{l} CH_3CH_2OH \\ CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3 \end{array}\right.$$

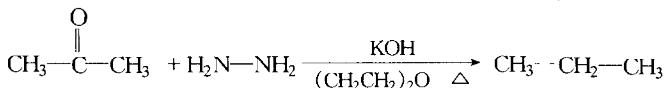
②克莱门森还原法：在酸性条件下，锌汞齐（ Zn—Hg ）可将羰基还原为亚甲基（ —CH_2— ），它仅适用于对酸稳定的醛、酮的还原。

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CHO \\ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \end{array}\right\} + Zn-Hg + HCl \xrightarrow[或甲苯]{乙醇} \left\{\begin{array}{l} CH_3-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_3 \end{array}\right.$$

③黄鸣龙还原法：黄鸣龙还原法是沃尔夫—基希纳还原法的改良方法。沃尔夫—基希纳(Wolff - Kishner)还原法是让醛酮与无水肼作还原剂，金属钠(钾)催化，在 200℃ 左右的封管中完成，其产率仅有 60%左右。

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[200℃\quad 加压]{H_2N\text{-}NH_2\quad Na} CH_3-CH_2-CH_3$$

黄鸣龙采用高沸点溶剂——一缩乙二醇(b.p=245℃)代替高压,而用氢氧化钠(钾)代替钠(钾),用水合肼代替无水肼,结果得到了高产率(80%以上)的烷烃。



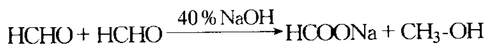
④被氢化铝锂或硼氢化钠还原——选择性的还原

氢化铝锂($LiAlH_4$)或硼氢化钠($NaBH_4$)在还原 α,β-不饱和羰基化合物时,只还原羰基,而不还原 C=C 双键,即该还原剂具有选择性。

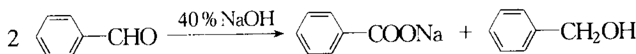


(3)歧化反应—康尼查罗反应

不含 α-H 的醛在浓碱作用下,一分子醛被氧化,而另一分子醛被还原。这种同时进行着两种性质相反应的反应称为岐化反应,醛的岐化反应叫康尼查罗(Cannizzaro)反应。



氧化产物　还原产物



两种结构不同的不含 α-H 的醛,也可以发生歧化反应,结果是大分子被还原,小分子被氧化。例:



四、羧酸

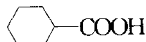
羧酸:分子中含有 —COOH 的一类化合物叫羧酸。其通式为 R—COOH,它可以看作是烃分子中的氢原子被 —COOH 取代所得到的衍生物。

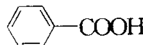
(一)羧酸的分类与命名

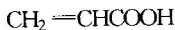
1 羧酸的分类

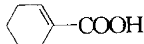
(1)根据羧酸分子中烃基的结构不同可分为:脂肪羧酸、脂环羧酸和芳香羧酸。





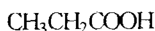




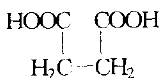


脂肪羧酸　脂环羧酸　芳香羧酸

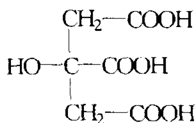
(2)根据羧酸分子中羧基的数目不同可分一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。



一元羧酸



二元羧酸



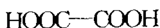
多元羧酸

❷ 羧酸的命名

(1)常见羧酸的俗名



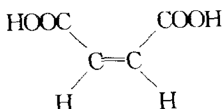
蚁酸　醋酸



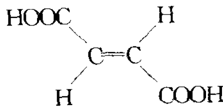
草酸



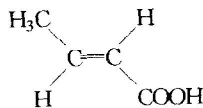
琥珀酸



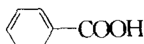
马来酸



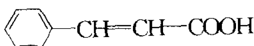
富马酸



巴豆酸



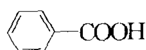
安息香酸



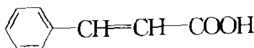
肉桂酸

(2)系统命名法

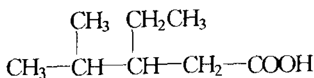
羧酸的系统命名法与醛相似,选择主链应包括羧基在内,编号时从靠近羧基的一端开始,因羧基总在1位,故可不标其位次。



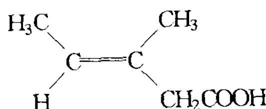
安息香酸



肉桂酸

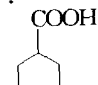


4-甲基-3-乙基戊酸

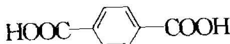


E-3-甲基-3-戊烯酸

若与羧基相连的是芳烃基或脂环烃基,则将它们看作取代基。



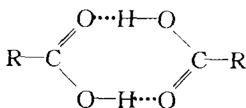
环戊基甲酸

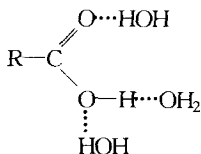


对苯二甲酸(1,4-苯二甲酸)

(二)羧酸的物理性质

羧酸的沸点高于相应的醇,这是因为羧酸分子间可形成更多的氢键。羧酸分子主要以二缔合体的形式存在,故沸点较高。





羧酸分子之间的缔合　　　　羧酸与水形成的氢键

由于羧酸能与水形成较多的氢键，因此其水溶于较大（大于同碳醇），但其水溶性随其烃基增大而下降。

b.p（℃）	乙醇	78.5	乙酸	118
溶解度（g/100ml）	丁醇	7.98	H丁酸	与水混溶

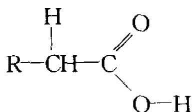


（三）羧酸的化学性质

羧酸的化学性质与其分子结构有关。从羧酸的结构可以看出：羧基中羰基与氧原子相连，因此O与C=O之间存在p-π共轭效应，

使得COO成为一个整体可脱去；由于p-π共轭作用，导致

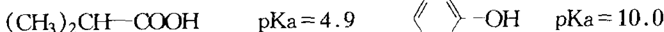
O—H键极性增大，而呈现酸性；C—O键为极性键，故—OH可



被其他基团取代而发生取代反应；由于羧基为吸电子基，因此，导致烃基上α—H原子可被其他基团取代而生成取代酸。

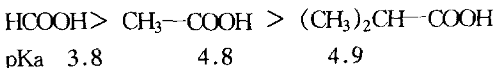
1 酸性

羧酸的酸性大于酚，但比无机酸的酸性要弱。



（1）脂肪族羧酸酸性大小的比较

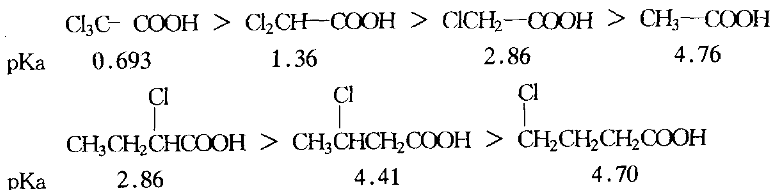
①当α-C上有斥电子基时，其酸性减弱。例：



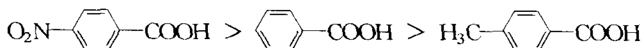
②当α-C上有吸电子基团时，则酸性增强，且吸电子基团越多，酸性越强。当吸电子基团相同时，吸电子基团距羧基越近，酸性越强。例：

$Cl_3C-COOH > Cl_2CH-COOH > ClCH_2-COOH > CH_3-COOH$

pKa　0.693　1.36　2.86　4.76

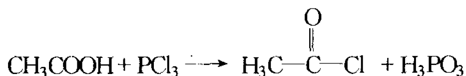


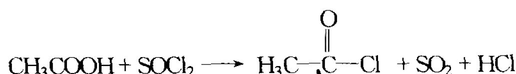
(2)芳香族羧酸酸性大小的比较

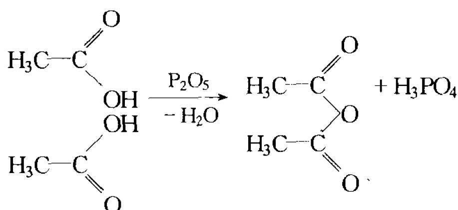


❷ 羟基被取代——羧酸衍生物的生成

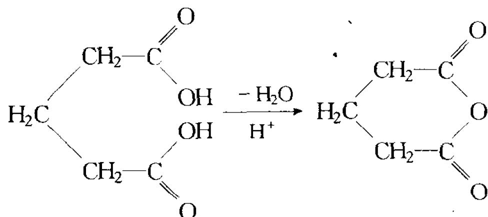
在一定条件下，羧酸分子中羧基上的羟基可以被卤素、酰氧基、烃氧基或氨基所取代，分别得到酰卤、酸酐、酯和酰胺等羧酸的衍生物。



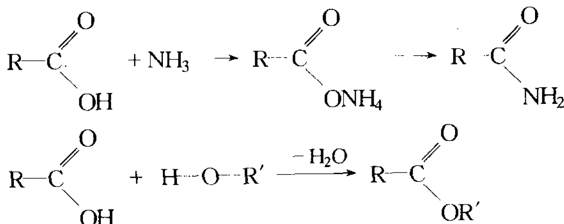




若羧酸为长链二元酸，则脱水生成内酸酐。

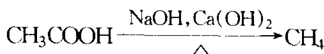


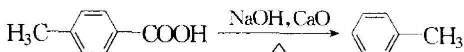
羧酸与醇发生酯化反应时，一般是羧酸提供-OH，醇提供 H 原子。



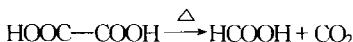
❸ 脱羧反应

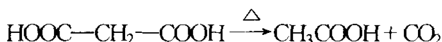
羧酸分子失去 CO_2 的反应叫脱羧反应。羧酸只有在较强烈的条件下，才可发生脱羧反应，一般是与碱共熔。





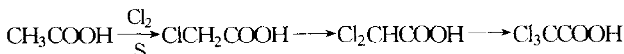
某些二元羧酸则较易发生脱羧，一般在加热情况下即可发生，这是因为羧基具有吸电子的诱导效应使脱羧易发生。

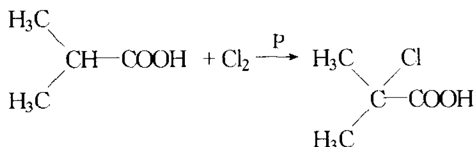




4 α-H的取代反应

由于—COOH为吸电子基团，使得α-H比较活泼，在P、S等催化下可发生取代反应。由于一元取代产物的α-H更加活泼，因此取代反应可继续发生下去生成二元、三元取代反物。





5 还原反应

羧酸比较稳定，不被一般的还原剂所还原，但其可被强还原剂氢化铝锂($LiAlH_4$)还原生成醇。

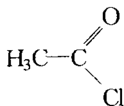


五、羧酸的衍生物

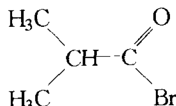
羧酸的衍生物：羧酸分子中 —COOH 中的羟基被其他原子或基团取代所得到的化合物叫羧酸的衍生物。

(一)羧酸衍生物的命名方法

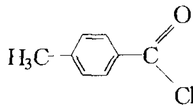
酰卤、酸酐一般由相应的羧酸来命名。通常将羧酸分子中羧基去掉羟基后所剩下的部分叫酰基。



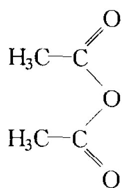
乙酰氯

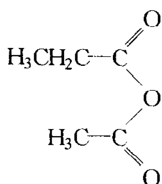


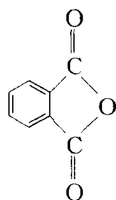
2-甲基丙酰溴



对甲基苯甲酰氯

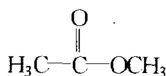




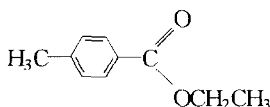


乙酸酐　　乙酸丙酸酐　　邻苯二甲酸酐

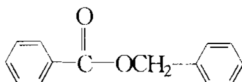
酯是根据形成它的羧酸和醇来命名,称为"某酸某酯"。



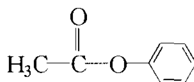
乙酸甲酯



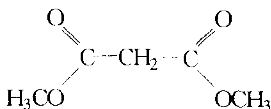
对甲基苯甲酸乙酯



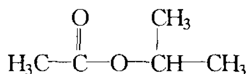
苯甲酸苯甲酯



乙酸苯酯



丙二酸二甲酯



乙酸异丙酯

(二)羧酸衍生物的物理性质

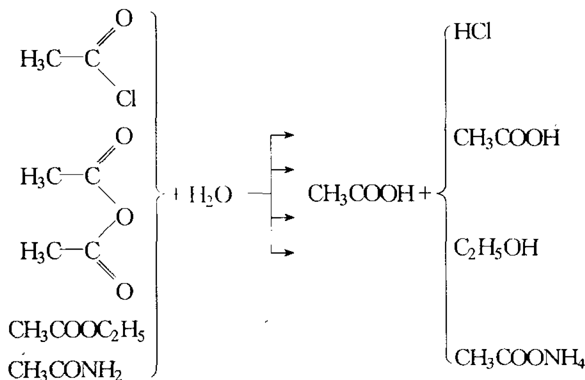
酰卤因其在空气中可发生水解生成卤化氢而具有刺激性气味,低级酸酐也可发生水解而具有刺激性酸味。酰卤、酸酐、酯的沸点比分子量相近的羧酸低,这是因为其分子间形成氢键能力比羧酸弱。它们与水形成氢键能力也较弱,故其水溶性也小于同碳羧酸。例:

	乙酸		乙酰氯
M=60	b.p=118℃	M=78.5	b.p=50.9 ℃
	正戊酸		乙酸酐
M=102	b.p=187 ℃	M=102	b.p=139 ℃
	正丁酸		乙酸乙酯
M=88	b.p=164 ℃	M=88	b.p=77 ℃

(三)羧酸衍生物的化学性质

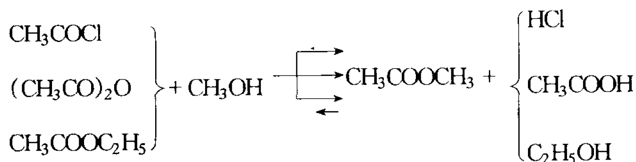
1 水解反应

羧酸衍生物经水解后都得到羧酸，但它们水解的难易程度不同，酰卤最易，酰胺最难。即：酰卤>酸酐>酯酰>胺



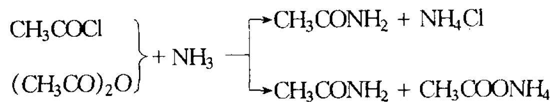
2 醇解反应

酰卤、酸酐、酯都可发生醇解生成酯，酰胺难以发生醇解，它们发生醇解的速度与水解相同。酯的醇解又称为酯交换反应。



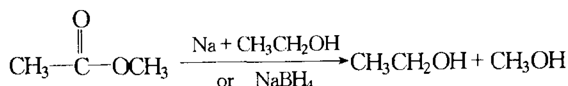
3 氨解反应

只有酰卤和酸酐可发生氨解反应，而酯和酰胺则难氨解。



4 酯的还原

酯比羧酸易还原，通常用 $Na+CH_3CH_2OH$、$NaBH_4$ 即可将酯还原成醇。



* 取代酸 *

常见的取代酸有卤代酸、羟基酸、羰基酸和氨基酸。卤代酸的性质与卤代烃及羧酸相似，不再讨论，氨基酸将在下一章讨论。本节主要学习羟基酸和羰基酸。

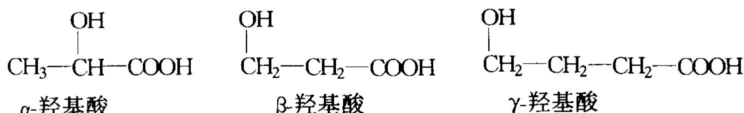
（一）羟基酸

羧酸分子中烃基上的 H 原子被 OH 取代所得到的衍生物叫羟基酸。

1 羟基酸的分类与命名

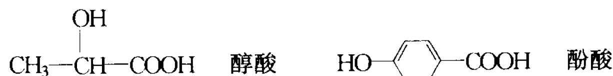
(1)分类

①根据分子中 OH 与 COOH 相对位置不同可分为 α—羟基酸、β—羟基酸和γ—羟基酸。



α-羟基酸　　β-羟基酸　　γ-羟基酸

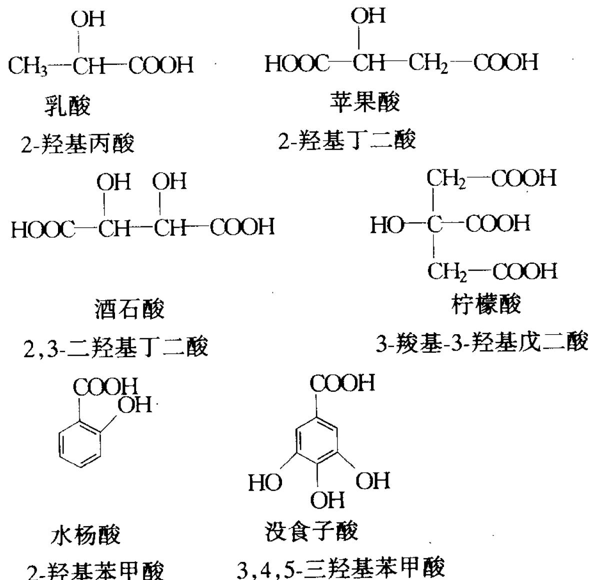
②根据分子中 OH 与 COOH 相对位置不同可分为醇酸和酚酸。



醇酸　　酚酸

(2)命名

许多羟基酸来自于动植物，常用俗名来表示。例：



乳酸　2-羟基丙酸

苹果酸　2-羟基丁二酸

酒石酸　2,3-二羟基丁二酸

柠檬酸　3-羧基-3-羟基戊二酸

水杨酸　2-羟基苯甲酸

没食子酸　3,4,5-三羟基苯甲酸

羟基酸的系统命名法与羧酸相同，将—OH 看作取代基即可。

❷ 羟基酸的物理性质

与羧酸相比，羟基酸比羧酸多一个或多个羟基，因此，其分子间可形成更多的氢键，故其沸点和水溶性都大于相应的羧酸。

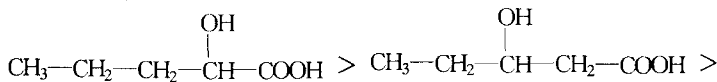
❸ 羟基酸的化学性质

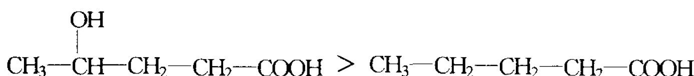
从结构上看，羟基酸分子中既有羟基又有羧基，因此，它应具有醇和羧酸的一切化学性质。但由于羟基和羧基共存于一个分子中，因此，它又有一些特殊性质，其性质随羟基与羧基的相对位置不同而不同。

(1)酸性

因为羟基是吸电子基团，具有吸电子的诱导效应，故其酸性大于同碳羧酸。对于结构不同的羟基酸，其酸性随 OH 与 COOH 距离的增大而减弱。

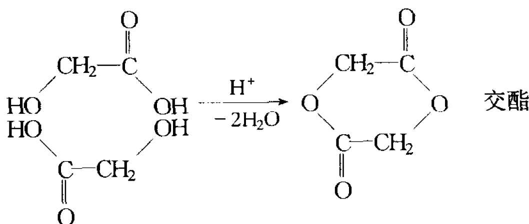
α-羟基酸＞β-羟基酸＞γ-羟基酸＞羧酸

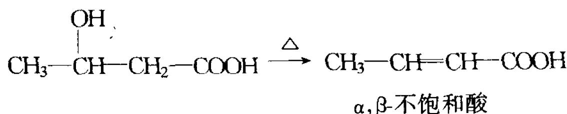


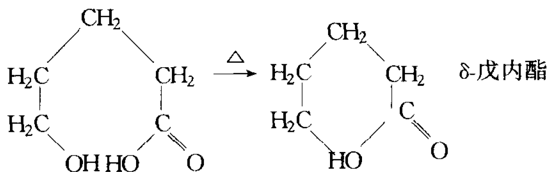


(2)醇酸的脱水

醇酸受热可脱去一分子水，其脱水产物随 OH 与 COOH 的相对位置不同而异。α-羟基酸脱水形成交酯，β-羟基酸脱水生成 α,β-不饱和酸，β(δ)-羟基酸脱水生成内酯。

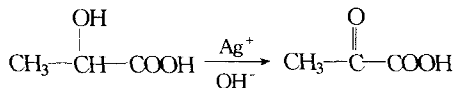


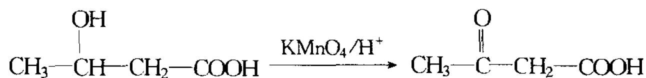




(3)醇酸的氧化反应

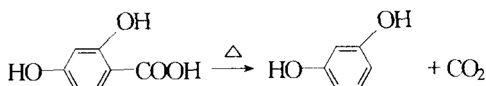
α-羟基酸中的羟基比醇易被氧化，它甚至可以被弱氧化剂托伦(Tollens)试剂氧化，其他羟基酸则只能被较强的氧化剂氧化，产物均为羰基酸。





(4)酚酸的反应

酚酸具有酚的特征反应，可与三氯化铁呈紫色，邻羟基苯甲酸(水杨酸)也可与溴水反应生成白色沉淀，可作为水杨酸的定性鉴定方法，酚酸也可发生脱羧反应生成酚，例如2,4－二羟基苯甲酸脱羧后生成间苯二酚。



(二)羰基酸

分子中含有羰基的羧酸叫羰基酸。

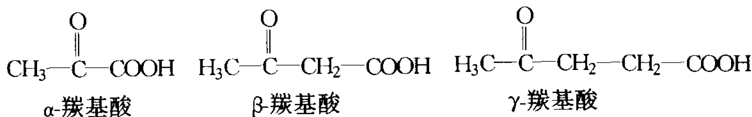
1 羰基酸的分类与命名

(1)分类

①根据羰基酸分子中羰基是否在链端可为醛酸和酮酸。

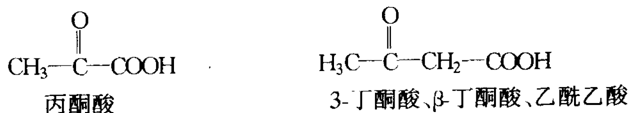


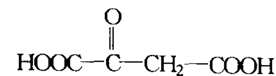
②根据羰基酸分子羰基与羧基的相对位置不同可分为α-羰基酸、β-羰基酸和γ-羰基酸。



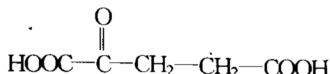
(2)命名

羰基酸命名时，应注意羰基的位置，并用阿拉伯数字或希腊字母标出羰基的位置。某些重要的羰基酸也有用俗名表示。





α-丁酮二酸、草酰乙酸



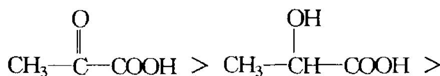
α-戊酮二酸、2-戊酮二酸

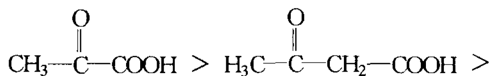
❷ 羰基酸的化学性质

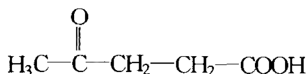
羰基酸具有羰基和羧基,因此它具有醛(酮)和羧酸的性质,由于羰基和羧基共存,故其又有一些特殊性质。

(1)酸性

因为羰基为吸电子基团,,故羰基酸的酸性大于同碳羧酸;又由于羰基吸电子能力大于羟基,因此,其酸性大于相应的羟基酸;结构不同的羰基酸,其分子中羰基距羧基越近,酸性越强。即:羰基酸>羟基酸>羧酸



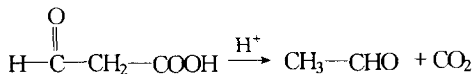




(2)脱羧反应

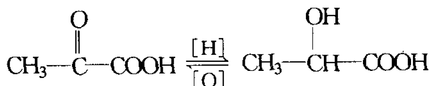
在稀酸或稀碱作用下,α—羰基酸和β—羰基酸可发生脱羧反应生成羰基化合物。





(3)羰基上的加成反应

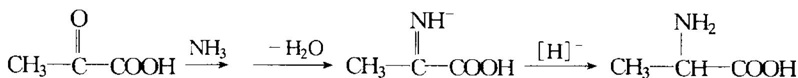
①加氢还原成羟基酸



羰基酸加氢还原生成羟基酸,而羟基酸氧化则生成羰基酸,即羟基酸和羰基酸可通过氧化剂或还原进行转化。

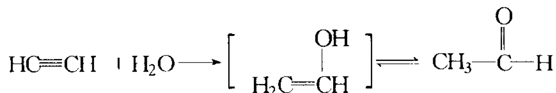
②与氨的加成

羰基酸的羰基可以与 NH_3 发生加成，其加成产物经脱水、还原后得到氨基酸，利用这个反应可实现氨基酸的合成。例：

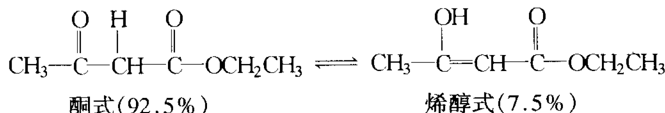


3 互变异构现象

互变异构是结构异构的一种，在前面炔烃中加水反应中已遇到过。

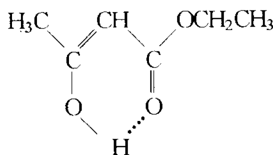


烯醇式结构不稳定，它可转变为另一种能够稳定存在的酮式。但是若存在使稀醇式能够稳定存在的因素，则稀醇式也能够稳定存在，例如乙酰乙酸乙酯中即有稀醇式存在。

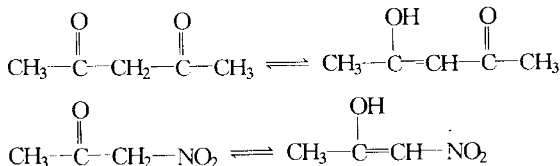


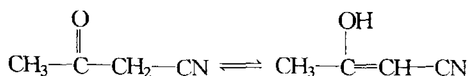
乙酰乙酸乙酯分子中，由于其亚甲基（$-CH_2-$）上的氢原子受羰基和羧基二个吸电子基团的影响比较活泼，可转移到羰基的氧原子上，形成烯醇式。

乙酰乙酸乙酯的稀醇式能够稳定存在的另一个原因是烯醇式结构中羟基上的氢可以与羰基上氧形成氢键，从而形成了六员螯合环。

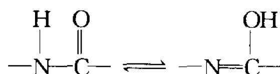


一般来讲，只要分子中存在有 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-Y$ 结构（Y 为吸电子团，均能发生互变异构。）例：





在下列结构中，也存在互变异构，这种互变异构在杂环化合物中广泛存在。



六、含氮化合物

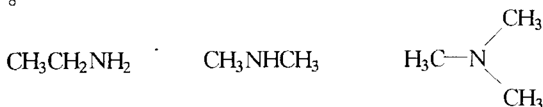
含氮化合物主要包括氨基酸、蛋白质、硝基化合物、腈、胺和酰胺等。胺和酰胺是含氮化合物中最重要的两类，本章主要学习胺。胺可看作是氨分子中的氢原子被烃基取代所形成的衍生物。

(一)胺的分类与命名



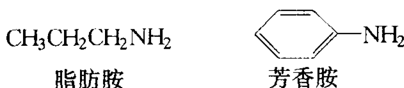
1 分类

(1)根据胺分子中N原子上所连的烃基的数目不同可分为伯胺、仲胺和叔胺三种。



伯胺　　仲胺　　叔胺

(2)根据其分子中烃基的结构不同可分为脂肪胺和芳香胺。

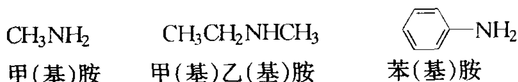


脂肪胺　　芳香胺

2 胺的命名

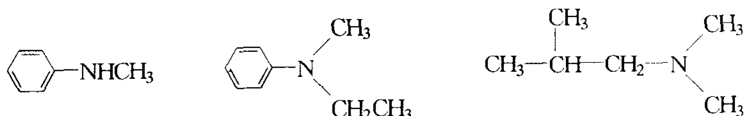
(1)习惯命名法

写出与氮原子相连的烃基的名字，然后加上"胺"字。若N原子上连有二个或三个烃基，则先写简单的烃基，再写出复杂的烃基，最后加上"胺"字。例：



甲(基)胺　　甲(基)乙(基)胺　　苯(基)胺

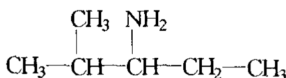
若氮原子上连有脂烃基和芳烃基时，以芳胺为母体，以脂烃基为取代基，命名时在取代基前面冠"N"，取代基不同时，不能合并。例：



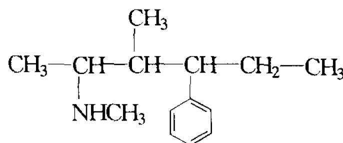
N-甲基苯胺　　N-甲基-N-乙基苯胺　　N,N-二甲基-2-甲基丙胺

(2)系统命名法

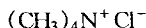
结构复杂的胺，可以用系统命名法命名。命名时，将氨基看作取代基，以烃为母体。



2-甲基-3-氨基戊烷



3-甲基-4-苯基-2-甲氨基己烷

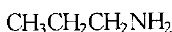
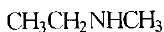
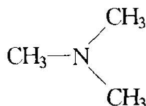


氯化四甲铵

(二)胺的物理性质

室温下，甲胺、二甲胺、三甲胺及乙胺为气体，其他胺为液体或低熔点的固体。

在伯按和仲胺分子中，由于其N原子上有氢原子，因此，他们可形成分子间氢键，故其沸点高于同碳烷烃，但由于N原子的电负性小于O，因而其形成氢键的能力小于醇，其沸点也低于醇。由于叔胺分子中N原子上没有氢原子，它不能形成分子间氢键，其沸点较低。

b.p　48.7℃　　35℃　　2.9℃

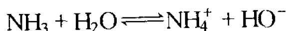
而 $CH_3—CH_2—OH$ 的沸点为97.2℃

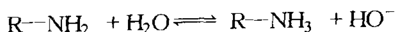
由于胺分子中的氮原子可以与水形成氢键，因此胺在水中具有一定的溶解度，但同样的原因，其水溶性小于醇，并且是伯胺水溶性最大，仲胺次之，叔胺最小。

芳胺由于其N原子上的孤对电子与苯环发生p—π共轭，故难与水形成氢键，因此其在水中溶解度很小。

(三)胺的化学性质

❶ 胺的碱性

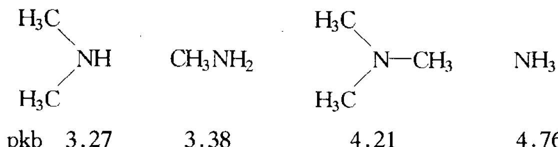




胺的碱性与氨相似，是由于N原子上的孤对电子接受质子后使 H_2O 解离出HO—而呈碱性。因此其碱性大小与分子中N原子接受质子的能力有关，接受质子能力越强，其碱性也越强。

(1)各类碱性大小的比较

①对于脂肪胺，其碱性大小顺序为：仲胺＞伯胺＞叔胺



pkb　3.27　　3.38　　4.21　　4.76

从诱导效应来考虑，由于烷基为斥电子基，因此当N原子上烃基增多时，可使N原子上的电子云密度增加，接受质子能力增强，碱性增大。即有：叔胺＞仲胺＞伯胺

从空间阻碍效应来考虑，N原子上的烃基越多，H+与N原子结合所遇到的阻碍作用越大，即H+与N结合越困难，碱性越弱。即：伯胺＞仲胺＞叔胺

从溶剂化效应来考虑，溶剂化作用越大，铵离子所带正电荷分散程度越大，则形成的铵离子越稳定，易生成，碱性越强，即：伯胺＞仲胺＞叔胺

综合以上三个方面的因素有：仲胺＞伯胺＞叔胺

②对于芳香胺，其碱性大小顺序为：芳伯胺＞芳仲胺＞芳叔胺

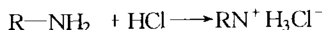
这是因为芳香胺N原子上的孤对电子可与苯环发生p—π共轭作用，使N原子接受质子能力降低，并且N原子上连的苯环越多，其电子云密度越低，故碱性越弱。

③各类胺碱性大小顺序

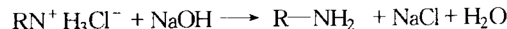
脂肪仲胺＞脂肪伯胺＞脂肪叔胺＞氨＞芳伯胺＞芳仲胺＞芳叔胺

(2)成盐反应

胺可以与酸作用生成盐，因此某些胺尽管其水溶性较小，但是若是在酸性水溶液中，则其溶解度增大。若再加入碱，则胺可重新游离出来。



$R—NH_2 + HCl \longrightarrow RN^+H_3Cl^-$

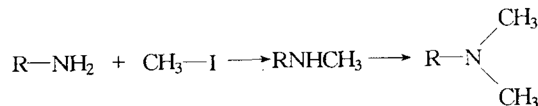


$RN^+H_3Cl^- + NaOH \longrightarrow R—NH_2 + NaCl + H_2O$

2 烷基化反应与季铵盐的生成

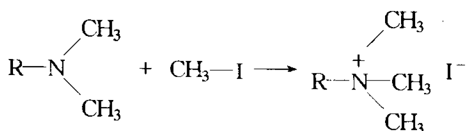
与氨相似，胺也可作为亲核试剂与卤代烃发生亲核取代反应，结果胺分子中的氢原子被烷基取代，这个反应叫烷基化反应。

该反应由于向胺分子中导入了烷基，而烷基是斥电子基团，因此，产物的亲核性大于反应物，故该反应若不控制反应条件，则产物可继续发生取代，直至生成叔胺。

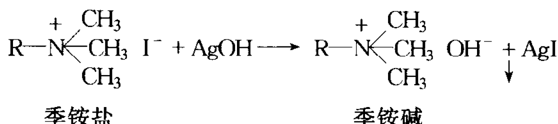


当 $CH_3—I$ 过量时，叔胺可继续与碘甲烷反应，生成季铵盐。





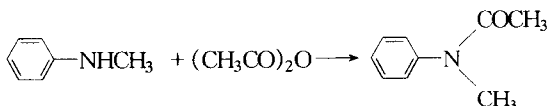
这个反应在有机合成上称为彻底甲基化。产物季铵盐可与氢氧化银作用生成碘化银沉淀和季铵碱。季胺碱是一种强碱，其碱性与氢氧化钠相当。



3 酰基化反应

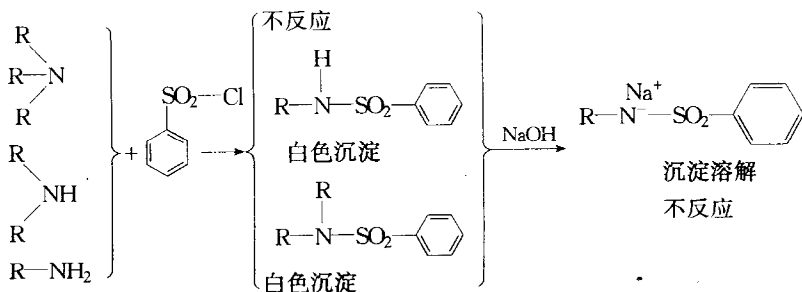
伯胺、仲胺 N 原子上的氢原子可以被酰基取代而发生酰基化反应，因叔胺 N 原子上无氢原子，因此叔胺不发生酰基化反应。常用的酰基化试剂是酰卤和酸酐。





胺发生酰基化反应，其 N 原子上导入了酰基，而酰基是吸电子基团，使 N 原子上电子云密度降低，故产物的亲核性变小，因此酰化反应只发生一次。

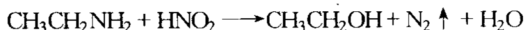
若用磺酰胺代替酰卤或酸酐，则生成磺酰胺。磺酰胺为白色，且在胺中不溶解而沉淀析出。对于伯胺生成的磺酰胺，由于其 N 原子上有氢原子，且其酸性较强，当加入氢氧化钠时，可生成盐而使其溶解；而仲胺生成的磺酰胺，因其 N 原子上无氢，故与氢氧化钠不发生反应；叔胺 N 原子上无氢原子，故它不发生磺酰化反应。利用这些性质，可以对伯、仲、叔三种胺进行定性鉴定。这个反应叫兴斯堡(Hinsberg)反应。

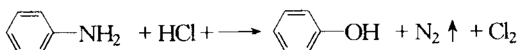


伯仲胺的磺酰化产物，在浓硫酸作用下可分解为原来的伯、仲胺，因此利用这个反应不但可以鉴定伯、仲、叔三种胺，而且可以分离、提纯伯、仲胺。

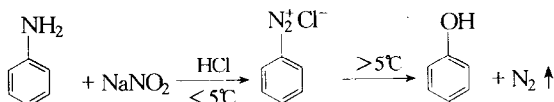
4 与亚硝酸反应

(1)伯胺：伯胺与亚硝酸在室温下反应放出 N_2，利用这个反应可以来检验或定量测定伯胺。

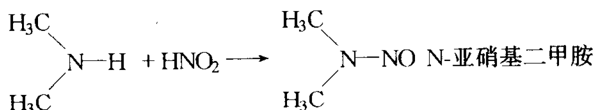


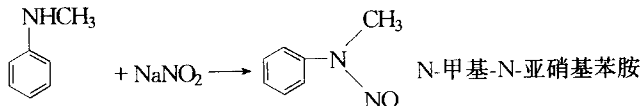


芳伯胺与亚硝酸反应，若反应温度控制在 5℃ 以下，则可生成重氮盐，重氮盐在室温下可发生分解生成苯酚和氮气。在有机合成上重氮盐是一个非常重要的试剂。



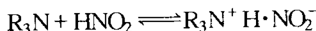
(2)仲胺：仲胺与亚硝酸反应生成 N—取代亚硝基化合物。

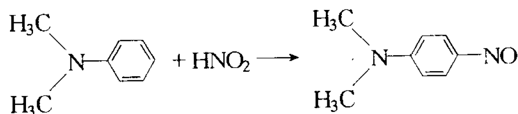




脂肪仲胺的亚硝化产物为黄色油状物，芳香仲胺的亚硝化产物为黄色固体，它们与稀硫酸共热可分解成仲胺，因此利用该反应可以提纯仲胺。

(3)叔胺：脂肪叔胺与亚硝酸反应生成盐而溶于水，而芳香叔胺与亚硝酸反应则生成绿色固体。





利用伯、仲、叔三种胺与亚硝酸作用生成的物质的状态、颜色的差异，可用亚硝酸来对三种胺进行区别检验。

* 重氮化—偶合反应

苯胺与亚硝酸在低于 5℃ 的温度下，可以得到重氮盐，在一定条件下，重氮盐

可以发生分解，其重氮基可以被—OH、—X、—CN、—H 等原子或基团取代。

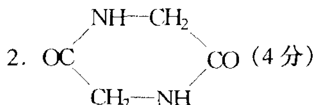
典型例题解析

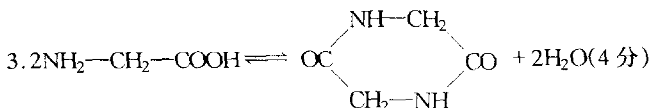
例1 (96)化合物 A 是蛋白质经酸性水解得到的产物之一，是一种白色的晶体。它的水溶液能够导电，而且，在不同的 pH 值下，有时向阳极移动，有时向阴极移动。A 没有光学活性。加热 A，得到一种相对分子质量为 114 的固体 B。B 很容易经简单的化学处理变回 A。

1. 写出 A 的结构式。
2. 写出 B 的结构式。
3. 写出 A 和 B 相互转化的反应式。

解析 “水溶液能够导电，而且，在不同的 pH 值下，有时向阳极移动，有时向阴极移动”很容易联想到 A 物质氨基酸。

答案 1. $NH_2—CH_2—COOH$(2 分)





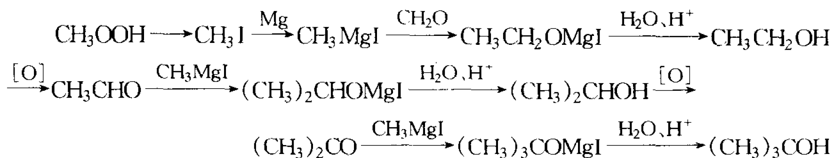
例2 (96)格氏试剂是一种常用的有机合成试剂，通常可用卤代烃来制备，例如：$CH_3I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$

格氏试剂可以与许多有机物反应，例如，它和羰基($>C=O$)发生加成反应。反应中，它的组成中的烃基加到羰基的碳原子上而卤镁基的镁原子加到氧原子上，反应产物再经水解，氧原子上的卤镁基就会被水中的羟基取代而生成醇。甲醇经多步反应，其中包括格氏试剂的反应，就可以得到叔丁醇 $(CH_3)_3COH$，全部反应过程，除甲醇及其反应产物外不需要添加任何其他有机试剂(使用的有机溶剂不计)。

试按反应步骤逐步写出由甲醇合成叔丁醇的所有反应式(反应箭头左右分别写反应物和有机产物，添加的试剂写在箭头上面，使用的有机溶剂不作要求)。

解答 格氏试剂是有机化学中最常用的试剂之一，在合成中有着重要的用

途。$CH_3OH \xrightarrow{[O]} CH_2O$



$$CH_3OOH \longrightarrow CH_3I \xrightarrow{Mg} CH_3MgI \xrightarrow{CH_2O} CH_3CH_2OMgI \xrightarrow{H_2O、H^+} CH_3CH_2OH$$

$$\xrightarrow{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_2CHOMgI \xrightarrow{H_2O、H^+} (CH_3)_2CHOH \xrightarrow{[O]}$$

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_3COMgI \xrightarrow{H_2O、H^+} (CH_3)_3COH$$

例3 (98)丙三醇在浓 H_2SO_4作用生成化合物 A,A 有如下反应:①A 能与 Tollen 试剂($AgNO_3$的氨溶液)反应,生成化合物 B,B 能聚合成高分子化合物 C;②A 能被 $NaBH_4$还原为 D,D 能使溴水褪色;③A 能与 HCN、格林试剂(RMgX)等亲核试剂发生 1,4 加成;④A 在稀 H_2SO_4作用下生成化合物 E,E 能被金属铜催化氧化为 F。试回答:

1. 写出 A、C 的结构简式

2. A 的一种同系 G(比 A 多一个碳原子)有两种异构体,经 $NaBH_4$还原后仍有两种异构体,写出 G 的异构体,并命名。

3. 写出 A 与 HCN 反应的方程式。

4. 化合物 E 是否有光学活性,若有,画出异构体的费歇尔投影式并命名;若无,请判断反应①~④中物质是否有光学活性。

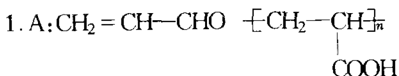
5. F 能否与 I_2的 NaOH 溶液中反应,若能,写出方程式;若不能,说明理由。

6. 丙三醇与浓 H_2SO_4作用是如何生成 A 的,写出反应步骤和发生这些反应的理由。

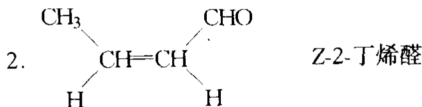
7. 从 A 和含 1 个碳原子的有机物为原料,合成 2-甲基-2-戊醇。

解析 题目本身难度不大,是一道综合有机试题,既考物质的结构,又考物质的反应;既考物质的推断,又考物质的合成。涉及的知识面比较广,需要对这些基础知识和有机化学中常见的重要反应要熟记。比如掌握顺反异构体,了解命名规律。掌握光学异构体,了解命名。

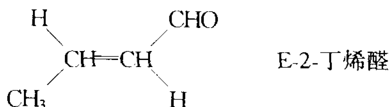
答案



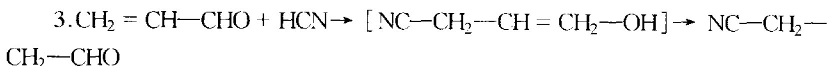
1. A:$CH_2=CH—CHO$ $\left[CH_2—\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}\right]_n$



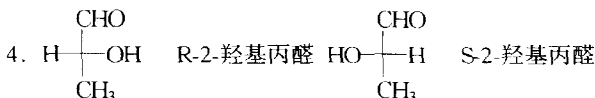
2. (CH₃ 与 CHO 同侧, H 与 H 同侧) $CH_3CH=CHCHO$ Z-2-丁烯醛



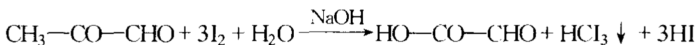
E-2-丁烯醛



3.$CH_2=CH—CHO+HCN \rightarrow [NC—CH_2—CH=CH_2—OH] \rightarrow NC—CH_2—CH_2—CHO$

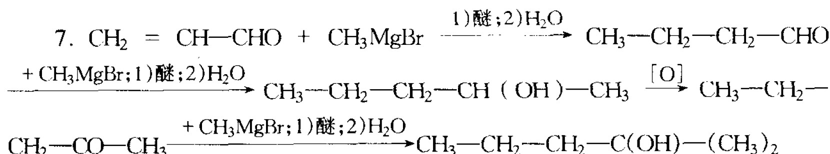


5.F 能发生碘仿反应(与羰基相连的基团有$—CH_3$)



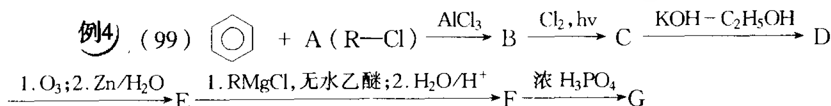
$$CH_3—CO—CHO+3I_2+H_2O \xrightarrow{NaOH} HO—CO—CHO+HCI_3\downarrow+3HI$$

6.丙三醇中仲碳原子上的—OH 最活泼 能优先发生消去反应,$CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) \xrightarrow{浓 H_2SO_4} CH_2(OH)—CH=CH—OH$ 烯醇不稳定,转化为醛$(OH—CH_2—CH_2—CHO)$,它继续在浓 H_2SO_4作用下发生消去反应而得到 A。考查反应得历程,会选择恰当的理论进行解释。



7. $CH_2=CH—CHO+CH_3MgBr \xrightarrow{1)醚;2)H_2O} CH_3—CH_2—CH_2—CHO \xrightarrow{+CH_3MgBr;1)醚;2)H_2O} CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_3 \xrightarrow{+CH_3MgBr;1)醚;2)H_2O} CH_3—CH_2—CH_2—C(OH)—(CH_3)_2$

在有机合成中会应用题目中提供的信息。



例4 (99) [苯] + A(R—Cl) $\xrightarrow{AlCl_3}$ B $\xrightarrow{Cl_2,hv}$ C $\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$ D $\xrightarrow{1.O_3;2.Zn/H_2O}$ E $\xrightarrow{1.RMgCl,无水乙醚;2.H_2O/H^+}$ F $\xrightarrow{浓 H_3PO_4}$ G

已知化合物 C 没有对映异构体,而 F 有对映异构体;G 是三种物质的混合物;R 为不超过 4 个碳原子的烃基。试回答:

1.写出下列物质的结构简式:

A __________ C __________ G __________ __________ __________

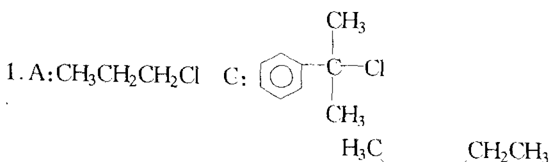
2.写出 D→E 配平的方程式:

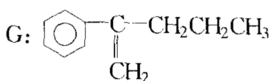
3. E 能否发生碘仿反应,若能,写出反应方程式:

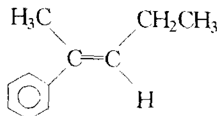
4.写出 F 的费歇尔投影式,并命名。

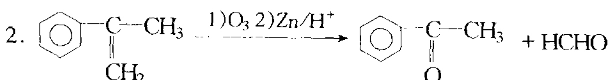
5.以苯和正丙醇为原料,无机试剂任取,合成化合物正丙苯。

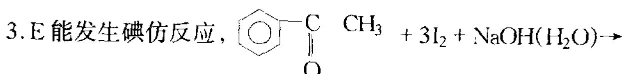
解答 与例 4 有些类似,重点考查了有机反应的推断;考查顺反异构和立体异构;考查重点的有机反应;考查应用试题信息的有机合成设计。

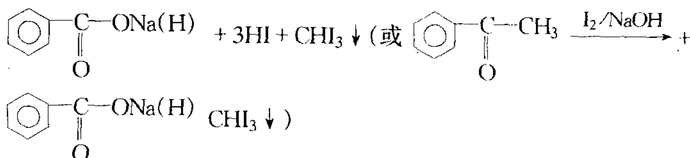


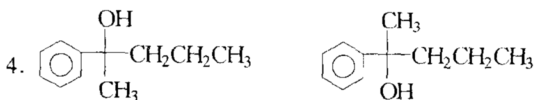


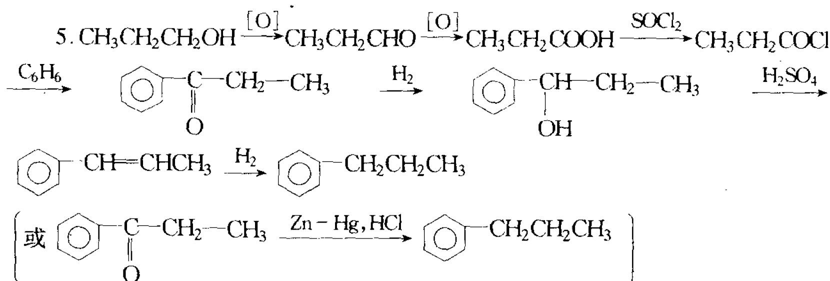












例5 (99全国,02山东省)曾有人用金属钠处理化合物A(分子式$C_5H_6Br_2$,含五元环),欲得产物B,而事实上却得到芳香化合物C(分子式$C_{15}H_{18}$)。

1. 请画出A、B、C的结构简式。
2. 为什么该反应得不到B却得到C?
3. 预期用过量酸性高锰酸钾溶液处理C,得到的产物是D,写出D的结构式。

解析 该题很好的体现了竞赛内容作为中学化学的自然增长点思路,充分利

用中学化学知识创造性地得出大中学教科书上没有讨论过的新知识。它不仅使应试者应用了知识，更使应试者应用知识去创造新知识。在应试者具有同等中学化学知识的前提下，应答水平主要取决于应试者的智力水平。这是今后化学竞赛的命题方向，所以在平时的培训中一定要重视创造性思维的培养。

1.对比产物 C 的分子式($C_{15}H_{18}$)和起始物 A 的分子式($C_5H_6Br_2$)可见一个 C 分子是 3 个 A 分子脱去溴原子连接而成的，而且 A 转化为 C 的反应是用金属钠消除 A 分子中的溴。

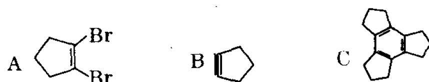
2.试题用 A 是溴代环戊烯和 C 是芳香化合物 2 个信息同时限定了 A 和 C 的结构。溴代环戊烯因溴原子连在不同碳原子上而有多种位置异构体，它们与金属钠反应失去溴连接的方式更多，但是，为满足 C 是分子式为 $C_{15}H_{18}$ 的芳香化合物(至少要有一个含共轭双键的苯环)的条件，A 必须是 1,2－二溴环戊烯，C 必定有答案给出的结构式。

3.由 A 与金属钠反应得到 C，如果应试者联想起中学化学里学过乙炔合成苯的反应，就会想到，A 脱去溴首先得到的应是含 C≡C 键的环戊炔(B)，既然乙炔经催化可三聚成苯，对比乙炔和环戊炔的结构，理应联想到中学化学学到：乙炔的碳氢处在一条直线上，环戊炔的炔碳在五元环上，其不稳定性就不至犹豫，不需催化剂也会聚合就在意料之中。

4.C 的氧化可看成是苯环的侧链碳原子的氧化。中学化学里讲过甲苯氧化得苯(甲)酸，去年初赛题分析里讨论过芳香烃侧链氧化的规律，应试者一般研究过去年初赛题，所以由 C 得出 D 应不是困难的事。但是，这里仍有很强的智力因素，应试者若被 C 的复杂结构迷惑住，不注意分子的核心部位是一个苯环，对题目给出的 C 是芳香化合物的信息视而不见，D 是什么就很难答上来，到事后才恍然大悟。

答案

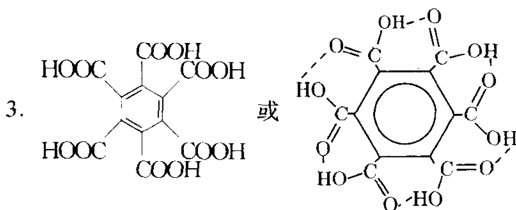
1.



若答 B 的结构式为： 亦合理。

2.要点：B 不稳定

注：前者的炔碳原子通常为 sp 杂化轨道，线性，环炔的张力太大；后者为反芳香性。

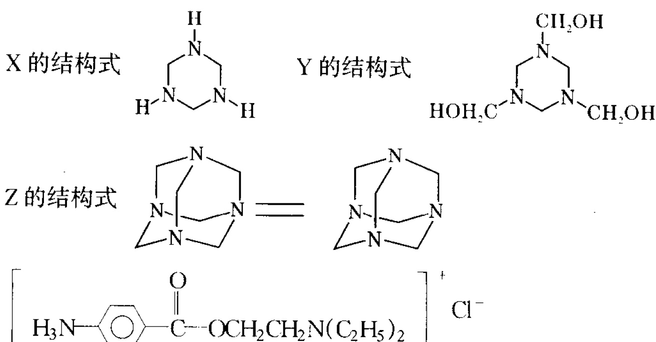


注:酸性高锰酸钾溶液氧化芳香环侧链反应发生在 α 碳上;该产物可形成分子内氢键。

例6 (99)在星际云中发现一种高度对称的有机分子(Z),在紫外辐射或加热下可转化为其他许多生命前物质,这些事实支持了生命来自星际的假说。有人认为,Z 的形成过程如下:(1)星际分子 $CH_2=NH$ 聚合生成 X;(2)X 与甲醛加成得到 Y(分子式 $C_6H_{15}O_3N_3$);(3)Y 与氨(摩尔比 1:1)脱水缩合得到 Z。试写出 X、Y 和 Z 的结构简式。

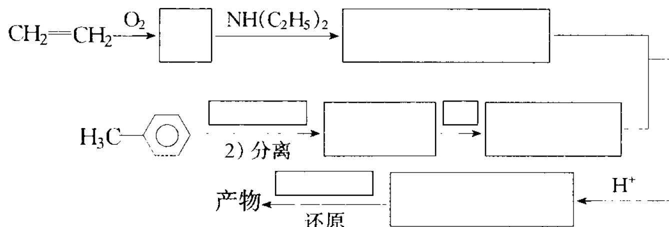
解析 本题与例 5 有相似的风格"知识要求低、能力要求高",涉及到中学有机化学"聚合"、"加成"、"缩合"三个概念,从 X 是 $CH_2=NH$ 聚合反应产物,应试者当可写出其通式为$\left(\!-CH-NH-\right)_n$。但这时很容易思维定势以为 n 值一定很大,以为凡聚合反应必得到高聚物,这也是该题的"陷阱"所在。联想到乙炔聚合为苯,反推出 $n=3$,X 是起始物的三聚体。该思路要求应试人首先要有"加成反应"的明确概念,懂得所谓"加成反应"是 A+B=C,然后对比 X(通式)和 Y 以及甲醛的分子式,对 Y 分子式这个信息进行加工——Y 分子中的所有氮原子必来源于亚甲胺,既然 Y 中有 3 个氮原子,说明 Y 是由亚甲胺的三聚体与甲醛发生加成而得,由此得到 X 是 $C_3H_9N_3$,Y 的分子式与 X 的分子式相减,得知与 1 分子亚甲胺三聚体反应的是 3 分子甲醛。在做这一推理的同时可得出 X 和 Y 都是环状分子的结论。羰基加成反应中学里是讲过的,可以迁移一下用以理解加胺。最后,Y 与 NH_3发生缩合反应,命题人首先考察了应试者有没有缩合反应的基本图式:A+B=C+D 的模式概念以及缩合反应从反应物"母体"里脱除的是"小分子"的概念,要求应试人找到氨分子与 Y 分子的什么基团发生缩合,脱除什么小分子。脱水缩合在中学课本里讲到最多,应属于应试者已有的知识基础。只是 Y 与氨的缩合脱去 3 分子水,不同于中学课本里的缩合反应,是需要应试者的思维十分敏捷、广阔的。若应试人从 Y 的结构式里发现它有 3 个羟基,氨分子又有 3 个氢原子,本不难作这种带有相当程度创造性的思维。最后,Z 的结构的得出,命题人显然是在考察应试者空间感受能力的强弱。

答案

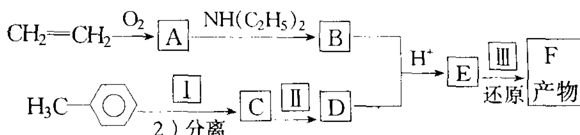


Z 画平面结构如上右图等不扣分;画 X、Y、Z 其他等价结构式,均得满分。

例7 (99)盐酸普鲁卡因是外科常用药,化学名:对—氨基苯甲酸-β-二乙胺基乙酯盐酸盐,结构式如右上。$H_3N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2$ 作为局部麻醉剂,普鲁卡因在传导麻醉、浸润麻醉及封闭疗法中均有良好药效。它的合成路线如下,请在方框内填入试剂、中间产物或反应条件。



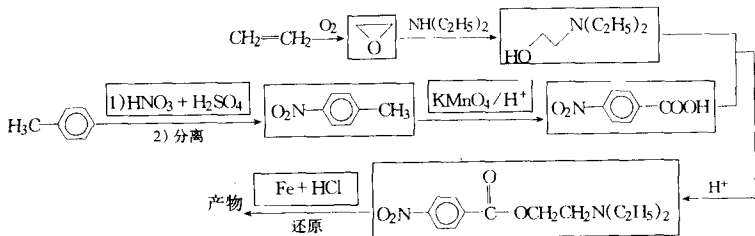
解析 此题属框图题,高考试题这种题型较多见,是利用框图的结构与给出的条件作逻辑推理,但此题的智力要求大大高于高考题,总的说来,此题的思路是"逆合成原理"。应试者首先应全面把握框图的结构,认清目标分子的骨架是由两种原料分别转化为中间体然后连接而成。其次需考察目标分子的结构,寻找该骨架何处可断开成两截,一截来自由乙烯得到的中间体,另一截来自由甲苯得到的中间体。很明显,乙烯转化过程加入了 $NH(C_2H_5)_2$,该片段显然加到乙烯 $CH_2{=}CH_2$ 分子的一端去,故目标分子需从主链的 O—CH_2 间断开。然后,应试者应转向分别从两种原料得出可连接成目标分子骨架的中间体。为思路清晰,应试者可用符号表达框图中的各中间体,例如:



框图指出乙烯应先氧化得 A 才与 $NH(C_2H_5)_2$反应得 B,A 是什么？大多数应试者会按中学课本得乙醛,这时,得到的产物是 $CH_3—C(OH)N(C_2H_5)_2$,但所得产物"B"与 D 在 H^+ 催化下脱水得到的"E"将不符合目标分子的骨架结构,由此应否定乙烯氧化得乙醛的设想,不得不思考如何使乙烯氧化形成保持 $CH_2—CH_2$ 片段的 A,就被"逼"得出环氧乙烷(A),后者有环,不饱和度与乙醛相等,故加二乙胺是环乙烷的开环反应,开环后羟基与二乙胺基分置于 $-CH_2—CH_2-$ 的两端,才可能与 D 脱水而连接,同时也就明确 D 分子中有羧基,后者与 B 中的羟基"酯化"脱水相连。

D 的羧基何处来？当然是甲苯侧链氧化的产物。接着问:酯化反应是反应Ⅰ呢还是反应Ⅱ？这时,应试者需记住目标分子芳香环上的氨基处在主链的对位,再联系框图指出 B 和 D 连接后还要进行一个还原反应(Ⅲ)才得到目标分子,从目标分子中保留着羧基可见,还原反应不可能是羧基被还原,就被"逼"到Ⅰ和Ⅱ之一是硝化反应,在芳香环上引入硝基,最后被还原为氨基。于是问题只剩下Ⅰ和Ⅱ是先硝化后氧化甲基还是先将甲基氧化后再硝化。

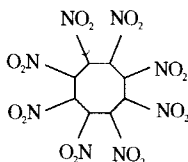
答案



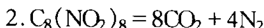
甲苯必须先硝化后氧化。若应答为先氧化后硝化,反应试剂正确时,扣 4 分。

例8 (00)最近,我国一留美化学家参与合成了一种新型炸药,它跟三硝基甘油一样抗打击、抗震,但一经引爆就发生激烈爆炸,据信是迄今最烈性的非核爆炸品。该炸药的化学式为 $C_8N_8O_{16}$,同种元素的原子在分子中是毫无区别的。

1. 画出它的结构式。(4 分)
2. 写出它的爆炸反应方程式。(2 分)
3. 该物质为何是迄今最烈性的非核爆炸品。(3 分)

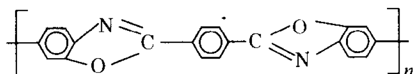


解答 1.如右图所示。答八硝基环辛四烯者也按正确论。


2. $C_8(NO_2)_8 = 8CO_2 + 4N_2$

3.①八硝基立方烷分解得到的两种气体都是最稳定的化合物;②立方烷的碳架键角只有 90°,大大小于 109°28′(或答:是张力很大的环),因而八硝基立方烷是一种高能化合物，分解时将释放大量能量;③八硝基立方烷分解产物完全是气体,体积膨胀将引起激烈爆炸。

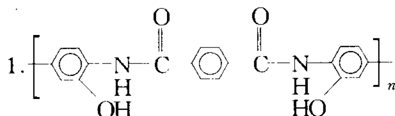
例9 (00)据统计,40%的飞机失事时机舱内壁和座椅的塑料会着火冒烟,导致舱内人员窒息致死。为此,寻找装修机舱的阻燃聚合物是化学研究的热点之一。最近,有人合成了一种叫 PHA 的聚酰胺类高分子,即主链内有“酰胺键”(—CO—NH—)。温度达 180～200℃时,PHA 就会释放水变成 PBO(结构式如下图所示),后者着火点高达 600℃,使舱内人员逃离机舱的时间比通常增大 10 倍。该发明创造的巧妙之处还在于,PHA 是热塑性的(加热后可任意成型),而 PBO 却十分坚硬,是热固性的(加热不能改变形状)。



1.写出 PHA 的结构式。(3 分)

2.根据高分子结构来解释,为什么 PHA 有热塑性而 PBO 却是热固性的。(2 分)

解答

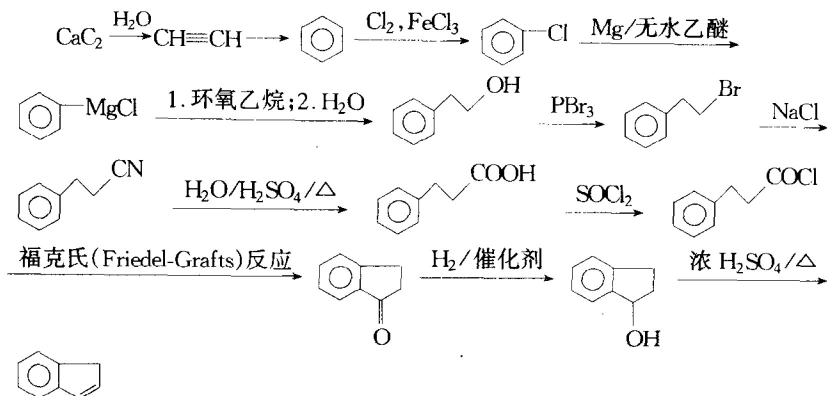


2.PHA 高分子键的共轭较差,加热容易发生键的旋转,是柔性骨架,所以 PHA 具有热塑性,而 PBO 高分子键的共轭程度高,加热不容易发生键的旋转,所以 PBO 是热固性的。

注:只要能对高分子骨架的键的性质能作正确的描述,均可得分,上述表述只是参考答案。

例10 试按反应步骤逐步写出由 CaC_2 和其他无机试剂合成茚( )的所有反应(反应箭头左右分别写反应物和有机产物,添加的试剂写在箭头上面,使用的有机溶剂不做要求,反应步骤不超过 15 个)。

解答 合成路线如下:



例11 中和 1.2312 g 平面构型的羧酸消耗 18.00 mL 1.20 mol/L NaOH 溶液，将该羧酸加热脱水，生成含碳量为 49.96% 的化合物。确定符合上述条件的摩尔质量最大的羧酸及其脱水产物的结构式，简述推理过程。

解析 设羧酸为 n 元酸，则：

羧酸的摩尔质量为 M = 1.2312 g/[(1.20 mol/LX18.00 mL/1000)/n] = 57ng/mol

羧基(COOH)的摩尔质量为 45g/mol，对于 n 元酸，n 个羧基的摩尔质量为 45ng/mol，

n 元酸分子中除羧基外的基团的摩尔质量为(57－45)Xn＝12n，n＝1,2,3,4……，

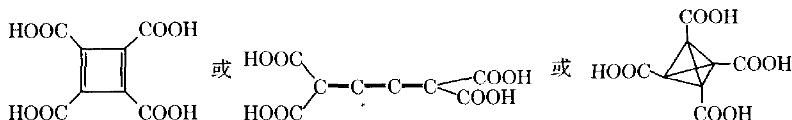
该基团只能是 n 个碳原子才能保证羧酸的摩尔质量为 57ng/mol。

对于一元酸：n＝1，结构为：C—COOH，不存在。

对于二元酸：n＝2，结构为 HOOC—C≡C—COOH(尚非最大摩尔质量平面结构)

对于三元酸：n＝3，无论 3 个碳呈链状结构还是三元环结构，都不存在。

对于四元酸：n＝4，结构为：



第一个结构符合题意，但尚非最大摩尔质量的平面结构羧酸(注；且不能稳定存在)

后两者具非平面结构，不符合题意。(最右边的结构可不写)

五元酸跟三元酸一样不能存在。(或得出结论:n 为奇数均不能成立。)

对于六元酸:$n=6$,羧酸及其脱水产物结构式如上。羧酸具平面结构,符合题意。

脱水产物的碳含量 $=12M_C/(12M_C+9M_O) = 50\%$。符合题意。

n 更大,不可能再出现平面结构的羧酸。(或用碳架结构表示)

答案

羧酸的结构式: (苯六甲酸:苯环上六个 COOH) 脱水产物的结构式: (苯六甲酸三酐)

例12 某烯烃混合物的摩尔分数为十八碳-3,6,9-三烯 9%,十八碳-3,6-二烯 57%,十八碳-3-烯 34%。

(1)烯烃与过氧乙酸可发生环氧化反应,请以十八碳-3,6,9-三烯为例,写出化学反应方程式。

(2)若所有的双键均被环氧化,计算 1 摩尔该混合烯烃需要多少摩尔过氧乙酸。

(3)若上述混合烯烃中只有部分不饱和键环氧化,请设计一个实验方案,用酸碱滴定法测定分离后产物的环氧化程度:简述实验方案;写出相关的反应方程式和计算环氧化程度(%)的通式。

解答 (1)

$$C_2H_5—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—C_8H_{17}+3CH_3COOOH$$

$$\rightarrow C_2H_5—\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH—CH}—CH_2—\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH—CH}—CH_2—\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH—CH}—C_8H_{17}+$$

$3CH_3COOH$

(2)1 摩尔十八碳三烯环氧化需 3 摩尔过氧乙酸;1 摩尔十八碳二烯环氧化需 2 摩尔过氧乙酸;1 摩尔

十八烯环氧化需 1 摩尔过氧乙酸,因此:1 摩尔混合烯完全过氧化需过氧乙酸:$0.09\times3+0.57\times2+0.34\times1 = 1.75\ mol$

(3)实验方案:用已知过量的氯化氢(n/mol)与环氧化并经分离后的混合烯烃反应,反应完成后,用已知浓度的氢氧化钠标准溶液($c/mol\cdot L^{-1}$)滴定反应剩余的酸,记录滴定终点氢氧化钠溶液的体积(V/mL)。

相关方程式:

$$R-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH—CH}-R'+HCl=R—\underset{HO}{\underset{|}{CH}}—\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}—R'$$


$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

计算式：环氧化程度(%)=[(n - cV/1000)/1.75]×100%

设 x,y,z 分别为三烯、二烯和单烯的摩尔分数，则计算通式为：

环氧化程度(%)=[(n - cV/1000)/(3x + 2y + z)]×100%



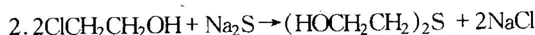
例13 二战期间日本是在战场上唯一大量使用毒气弹的国家，战争结束日军撤退时，在我国秘密地遗弃了大量未使用过的毒气弹，芥子气是其中一种毒气。芥子气的分子式为 $(ClCH_2CH_2)_2S$。人接触低浓度芥子气并不会立即感受痛苦，然而，嗅觉不能感受的极低浓度芥子气已能对人造成伤害，而且，伤害是慢慢发展的。

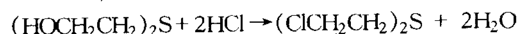
1.用系统命名法命名芥子气。

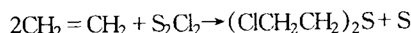
2.芥子气可用两种方法制备。其一是 $ClCH_2CH_2OH$ 与 Na_2S 反应，反应产物之一接着与氯化氢反应；其二是 $CH_2=CH_2$ 与 S_2Cl_2 反应，反应物的摩尔比为 2∶1。写出化学方程式。

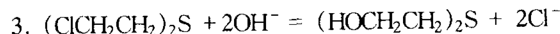
3.用碱液可以解毒。写出反应式。

解答 1.2-氯乙硫醚或 2-氯乙烷硫化物


2.$2ClCH_2CH_2OH + Na_2S \rightarrow (HOCH_2CH_2)_2S + 2NaCl$


$(HOCH_2CH_2)_2S + 2HCl \rightarrow (ClCH_2CH_2)_2S + 2H_2O$

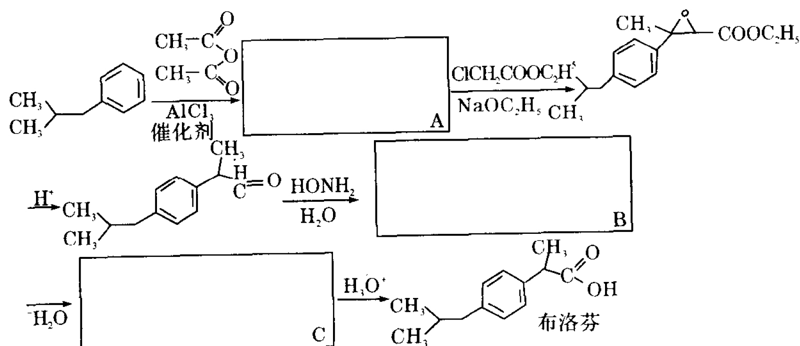

$2CH_2=CH_2 + S_2Cl_2 \rightarrow (ClCH_2CH_2)_2S + S$


3. $(ClCH_2CH_2)_2S + 2OH^- = (HOCH_2CH_2)_2S + 2Cl^-$

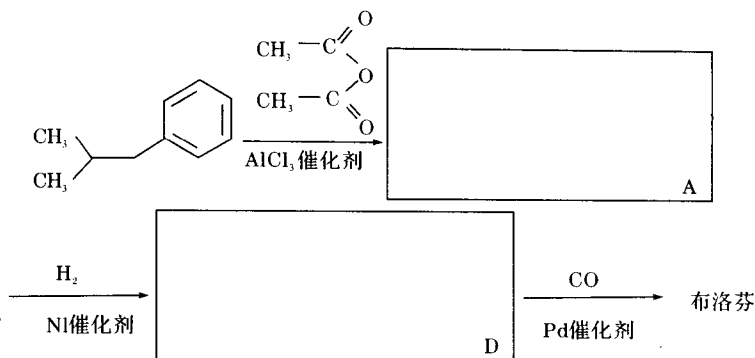
用 NaOH 代替 OH^- 也可。方程式必须配平才能得分。

例14 1997 年 BHC 公司因改进常用药布洛芬的合成路线获得美国绿色化学挑战奖：

旧合成路线：



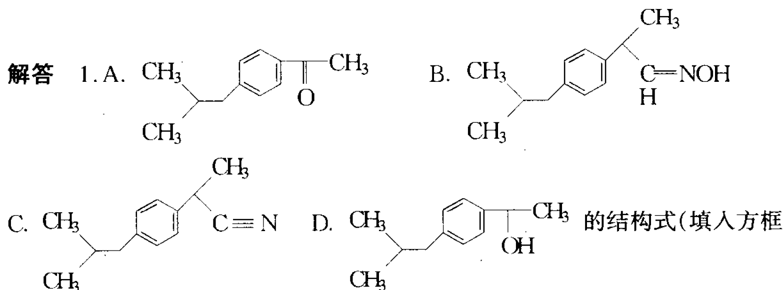
新合成路线：



1.写出 A、B、C、D 的结构式(填入方框内)。

2.布洛芬的系统命名为:________________。

解答 1.



的结构式(填入方框内)。

2.布洛芬系统命名:2-[对-异丁苯基]-丙酸 或 2-[4'-(3''-甲基丙基)-苯基]-丙酸

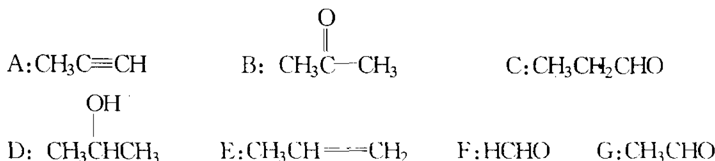
例15 1,1-二溴丙烷在过量的 KOH 乙醇溶液中加热生成物质 A(C_3H_4)该物质在气相光照或 CCl_4溶液中均可与氯气反应,在 $HgSO_4$—H_2SO_4的水溶液中与水反应生成物质 B(C_3H_6O),B 不能发生很镜反应,但 B 的同分异构体 C 却可以;B 能发生碘仿反应,但 C 却不能。B 能在 Pt 的存在下与 H_2 反应生成物质 D(C_3H_8O),D 在浓硫酸存在下加热形成物质 E(C_3H_6),E 与 O_3反应,然后在 Zn 存在下水解,形成物质 F(CH_2O)和物质 G(C_2H_4O),其中 F 的水溶液俗称"福尔马林",G 与 CrO_3在酸性介质中反应生成醋酸。

试根据以上过程写出 A~G 的结构简式。

解答 本题涉及烯、炔、酮、醇、醛等类有机化合物的重要性质.首先从 1,1-二溴丙烷的消除反应可知 A 为丙快,或根据 E O_3氧化、还原水解生成甲醛和乙醛判

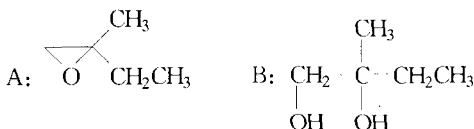


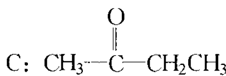
断E为丙烯，进而推断其他物质的结构。



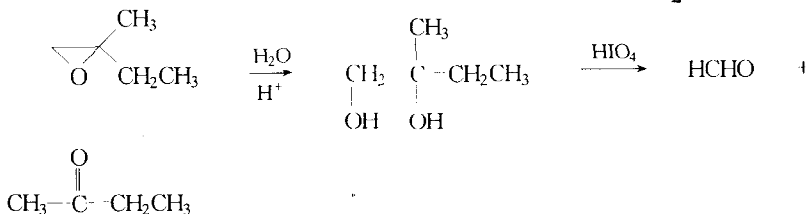
例16 化合物$A(C_5H_{10}O)$不溶于水，它不与Br_2/CCl_4溶液及金属钠反应，与稀酸反应生成化合物$B(C_5H_{12}O_2)$。B与高碘酸反应得甲醛和化合物$C(C_4H_8O)$，C可发生碘仿反应。试推测化合物A、B、C的结构式并写出有关的反应式。

解答 A的不饱和度为1，它不与Br_2/CCl_4、Na反应，说明A不含C═C和—OH，且A水解后原分子式增加了两个氢和一个氧，初步判断A也不含羰基，可能是一个环氧化合物。B与HIO_4反应得HCHO和C，故B一定是邻二醇，且一端是羟甲基($—CH_2OH$)，而C可能为醛或酮。又从C能发生碘仿反应，确定C为一甲基酮，再根据分子式推出C。





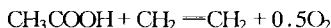
反应式：



例17 有机化合物A是常用的有机溶剂，能以任意比与水混合，在浓硫酸存在下能被浓高锰酸钾溶液氧化，氧化后生成B，用来制醋酸乙烯酯。B在光照下与氯反应，可生成C，将C溶于水并加入KOH至弱碱性，然后加入稍微过量的KCN一块加热，得物质D，再加酸水解，使其生成化合物E。将1molE和P_2O_5加热失去2 mol水放出气体F，当F燃烧时只生成CO_2，试确定这里所指的是什么物质，写出反应方程式。

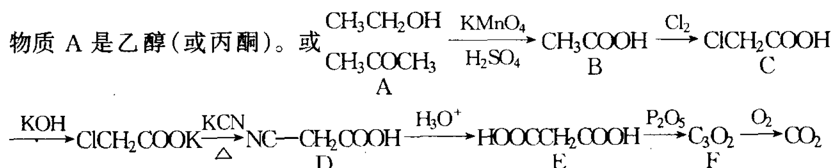
解答 以制醋酸乙烯酯的原料为突破口，推出 B 的结构，继而根据其转化反应得出结果。醋酸乙烯酯可用醋酸与乙炔或乙烯相互作用制得：







乙烯或乙炔不能借助于酸性高锰酸钾溶液氧化制得，因此，物质 B 是醋酸，而物质 A 是乙醇（或丙酮）。或



知识迁移和能力形成

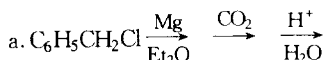
1. 写出下列化合物的结构式或用系统命名法命名。

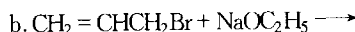
a. 2-甲基-3-溴丁烷　b. 2,2-二甲基-1-碘丙烷　c. 溴代环己烷

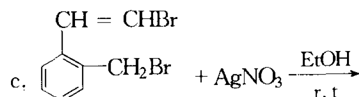
d. 对乙氯苯　e. 2-氯-1,4-戊二烯　f. $(CH_3)_2CHI$　g. $CHCl_3$

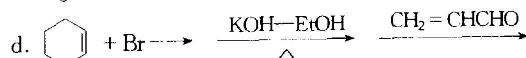
h. $ClCH_2CH_2Cl$　i. $CH_2{=}CHCH_2Cl$　j. $CH_3CH{=}CHCl$

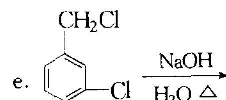
2. 写出下列反应的主要产物，或必要溶剂或试剂

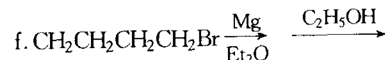


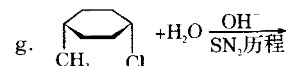




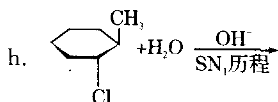


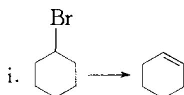




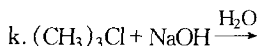




h. 

i. 


j. $CH_2=CHCH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCH_2CN$


k. $(CH_3)_3Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O}$

3. 下列各对化合物按 SN2 历程进行反应,哪一个反应速率较快?

a. $(CH_3)_2CHI$ 及 $(CH_3)_3CCl$　b. $(CH_3)_2CHI$ 及 $(CH_3)_2CHCl$

c. —CH_2Cl 及 —Cl

d. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$ 及 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$

e. $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 及 $CH_3CH_2CH=CHCl$

4. 将下列化合物按 SN 1历程反应的活性由大到小排列

a. $(CH_3)_2CHBr$　b. $(CH_3)_3CI$　c. $(CH_3)_3CBr$

5. 怎样鉴别下列各组化合物?

a. Br, CH_3　　CH_2Br

b. —Br　　—Br

c. —Cl　　$CH_2=CHCH_2CH(Cl)CH_2CH_3$

d. —Cl　　—Cl

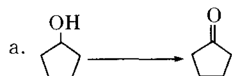
6. 由 2-甲基-1-溴丙烷及其他无机试剂制备下列化合物。

a. 异丁烯　b. 2-甲基-2-丙醇　c. 2-甲基-2-溴丙烷

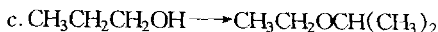
d. 2-甲基-1,2-二溴丙烷

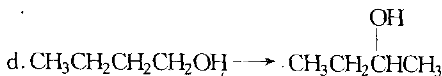
e. 2-甲基-1-溴-2-丙醇

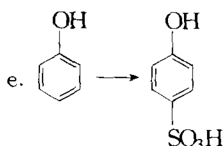
7. 完成下列转化

a. 

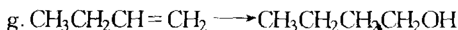


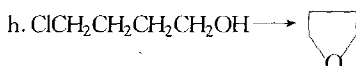






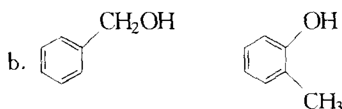


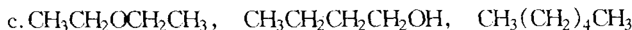


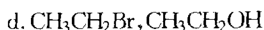


8. 用简便且有明显现象的方法鉴别下列各组化合物

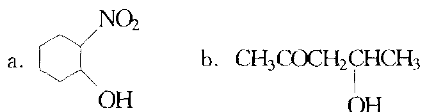


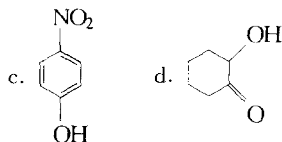




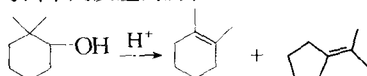


9. 请判断下列哪些化合物可形成分子内氢键。





10. 写出下列反应的历程

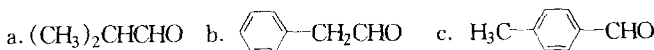


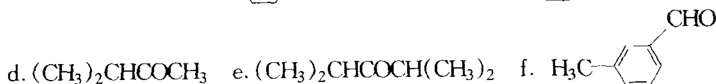
11. 分子式为 C_7H_8O 的芳香族化合物 A，与金属钠无反应；在浓氢碘酸作用下得到 B 及 C。B 能溶于氢氧化钠，并与三氯化铁作用产生紫色。C 与硝酸银乙醇溶液作用产生黄色沉淀，推测 A，B，C 的结构，并写出各步反应。

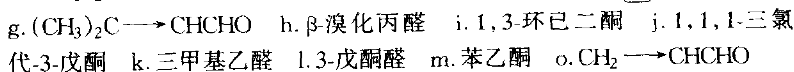
12. 分子式为 $C_5H_{12}O$ 的 A，能与金属钠作用放出氢气，A 与浓 H_2SO_4 共热生成 B。用冷的高锰酸钾水溶液处理 B 得到产物 C。C 与高碘酸作用得到 CH_3COCH_3 及 CH_3CHO。B 与 HBr 作用得到 $D(C_5H_{11}Br)$，将 D 与稀碱共热又得到 A。推测 A、B、C、D 的结构。

13. 4-叔丁基环己醇是一种可用于配制香精的原料，在工业上由对叔丁基酚氢化制得。如果这样得到的产品中含有少量未被氢化的对叔丁基酚，怎样将产品提纯？

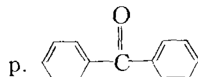
14. 用 IUPAC 及普通命名法（如果可能的话）命名或写出结构式



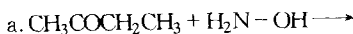




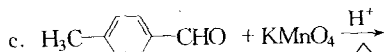
g. $(CH_3)_2C \longrightarrow CHCHO$　h. β-溴化丙醛　i. 1,3-环已二酮　j. 1,1,1-三氯代-3-戊酮　k. 三甲基乙醛　l. 3-戊酮醛　m. 苯乙酮　o. $CH_2 \longrightarrow CHCHO$



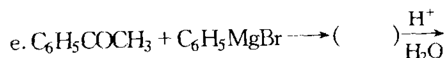
15. 写出下列反应的主要产物

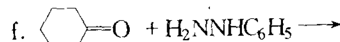




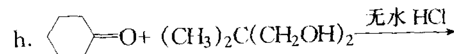


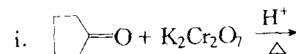


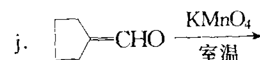


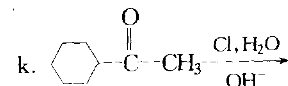


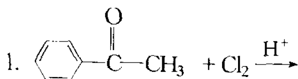








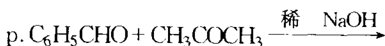










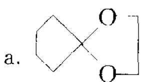


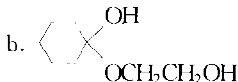
16. 用简单化学方法鉴别下列各组化合物

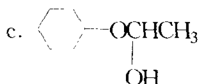
    a. 丙醛、丙酮、丙醇和异丙醇　　b. 戊醛、2-戊酮和环戊酮

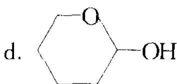
17. 分别由苯及甲苯合成 2－苯基乙醇

18. 下列化合物中，哪个是半缩醛(或半缩酮)，哪个是缩醛(或缩酮)？并写出由相应的醇及醛或酮制备它们的反应式。







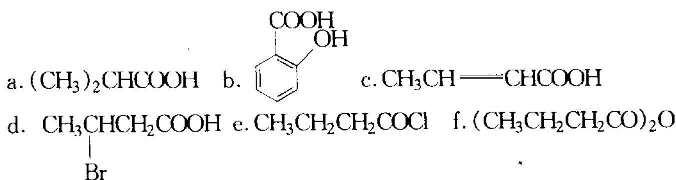


19. 分子式为 $C_5H_{12}O$ 的 A，氧化后得 B($C_5H_{10}O$)，B 能与 2，4－二硝基苯肼反应，并在与碘的碱溶液共热时生成黄色沉淀。A 与浓硫酸共热得 C(C_5H_{10})，C 经高锰酸钾氧化得丙酮及乙酸。推断 A、B、C 的结构。

20. 分子式为 $C_6H_{12}O$ 的 A，能与苯肼作用但不发生银镜反应。A 经催化氢化得分子式为 $C_6H_{14}O$ 的 B，B 与浓硫酸共热得 C(C_6H_{12})。C 经臭氧化并水解得 D 和 E。D 能发生银镜反应，但不起碘仿反应，而 E 则可发生碘仿反应而无银镜反应。写出 A—E 的结构式。

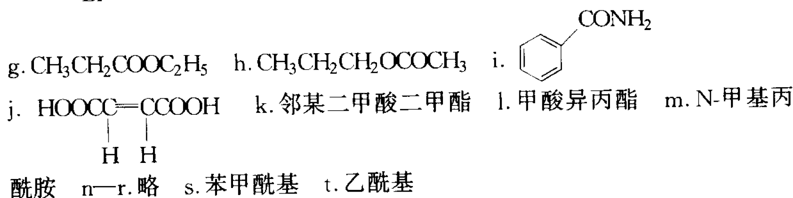
21. 灵猫酮 A 是由香猫的臭腺中分离出的香气成分，是一种珍贵的香原料，其分子式为 $C_{17}H_{30}O$。A 能与羟胺等氨的衍生物作用，但不发生银镜反应。A 能使溴的四氯化碳溶液褪色生成分子式为 $C_{17}H_{30}Br_2O$ 的 B。将 A 与高锰酸钾水溶液一起加热得到氧化产物 C，分子式为 $C_{17}H_{30}O_5$。但如以硝酸与 A 一起加热，则得到如下的两个二元羧酸：$HOOC(CH_2)_7COOH$　$HOOC(CH_2)_6COOH$ 将 A 于室温催化氢化得分子式为 $C_{17}H_{32}O$ 的 D，D 与硝酸加热得到 $HOOC(CH_2)_{15}COOH$。写出灵猫酮以及 B，C，D 的结构式。

22. 用系统命名法命名(如有俗名请注出)或写出结构式



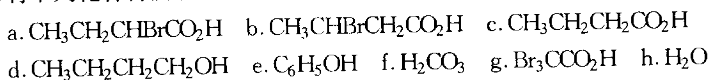
a. $(CH_3)_2CHCOOH$ b. c. $CH_3CH═CHCOOH$

d. $CH_3CHBrCH_2COOH$ e. $CH_3CH_2CH_2COCl$ f. $(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$



g. $CH_3CH_2COOC_2H_5$ h. $CH_3CH_2CH_2OCOCH_3$ i. j. HOOCCH=CHCOOH k. 邻某二甲酸二甲酯 l. 甲酸异丙酯 m. N-甲基丙酰胺 n—r. 略 s. 苯甲酰基 t. 乙酰基

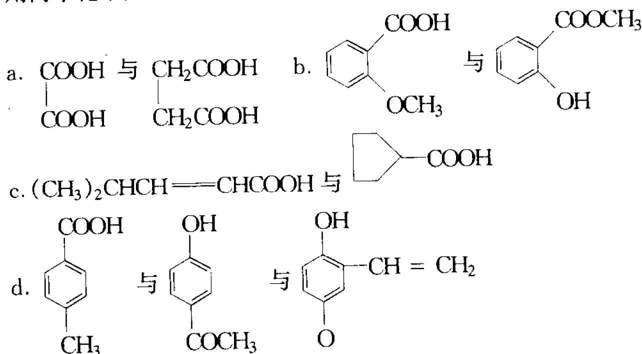
23. 将下列化合物按酸性增强的顺序排列：



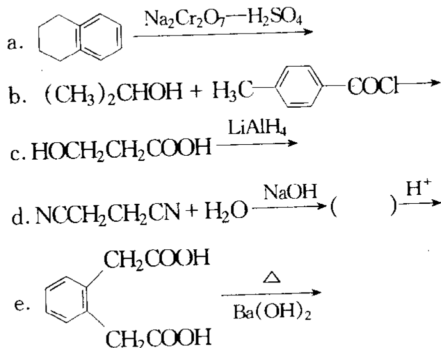
a. $CH_3CH_2CHBrCO_2H$ b. $CH_3CHBrCH_2CO_2H$ c. $CH_3CH_2CH_2CO_2H$

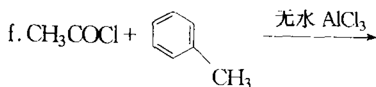
d. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ e. C_6H_5OH f. H_2CO_3 g. Br_3CCO_2H h. H_2O

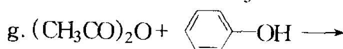
24. 用简单化学方法鉴别下列各组化合物：



25. 写出下列反应的主要产物





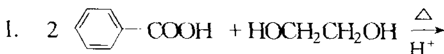


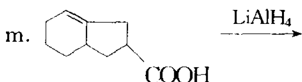


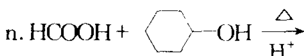


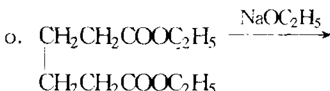


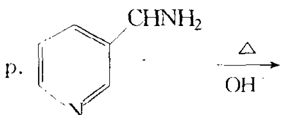


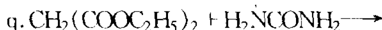








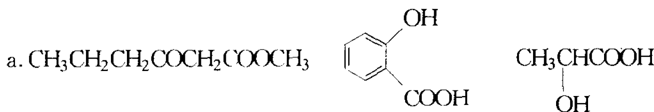


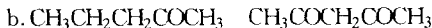


26. 写出分子式为 $C_5H_6O_4$ 的不饱和二元羧酸的各种异构体。如有几何异构，以 Z,E 标明，并指出哪个容易形成酐。

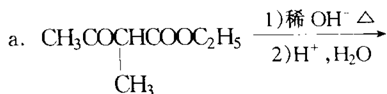
27. 化合物 A，分子式为 $C_4H_6O_4$，加热后得到分子式为 $C_4H_4O_3$ 的 B，将 A 与过量甲醇及少量硫酸一起加热得分子式为 $C_6H_{10}O_4$ 的 C。B 与过量甲醇作用也得到 C。A 与 $LiAlH_4$ 作用后得分子式为 $C_4H_{10}O_2$ 的 D。写出 A,B,C,D 的结构式。

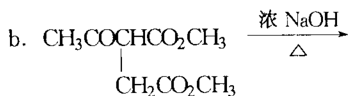
28. 用简单化学方法鉴别下列各组化合物。

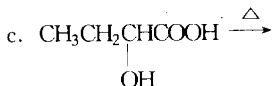


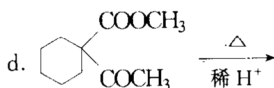


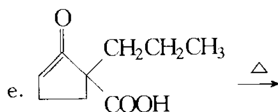
29. 写出下列反应的主要产物：

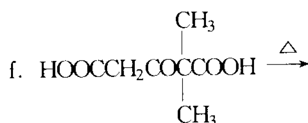


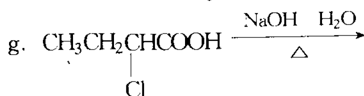


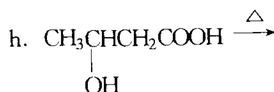


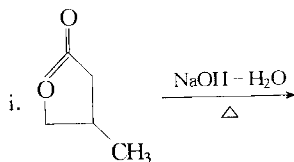


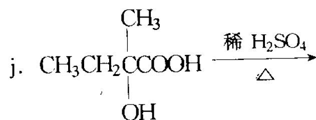


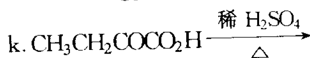


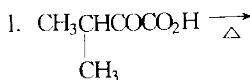


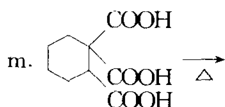


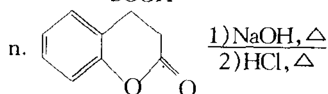














o. $CH_3CH_2COOH + Cl_2 \xrightarrow{P}$

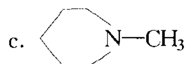
30. 下列哪个化合物存在对映异构体？

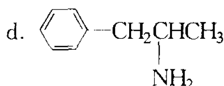


a. $CH_3NHCH_2CH_2Cl$



b. $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2Cl)_2Cl$





31. 用化学方法鉴别下列各组化合物：

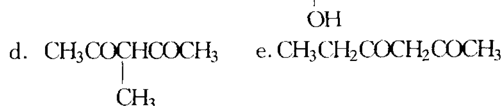
a. 邻甲苯胺　N-甲基苯胺　苯甲酸和邻羟基苯甲酸

b. 三甲胺盐酸盐　溴化四乙基铵

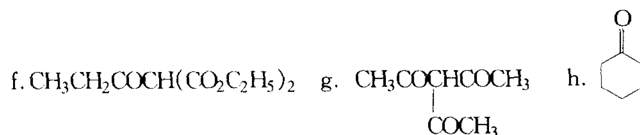
32. 写出下列化合物的酮式与烯醇式互变平衡系。



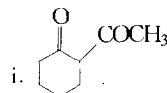
a. CH_3COCH_3　b. $CH_3CH_2—C(OH)=CH—COOCH_3$　c. CH_3COCH_2CHO



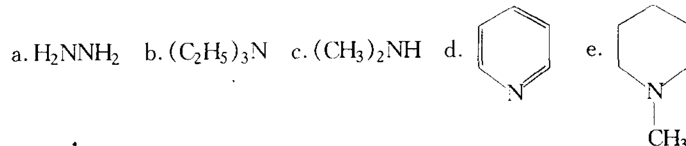
d. $CH_3COCH(CH_3)COCH_3$　e. $CH_3CH_2COCH_2COCH_3$



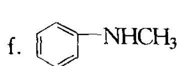
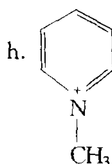
f. $CH_3CH_2COCH(CO_2C_2H_5)_2$　g. $CH_3COCH(COCH_3)COCH_3$



33. 下列化合物中，哪个可以作为亲核试剂？



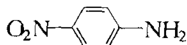
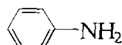
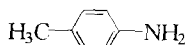
a. H_2NNH_2　b. $(C_2H_5)_3N$　c. $(CH_3)_2NH$

f.  g.  h. 

34. 如何解释下列事实？

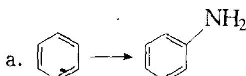
a. 苄胺($C_6H_5CH_2NH_2$)的碱性与烷基胺基本相同，而与芳胺不同。

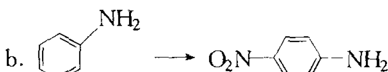
b. 下列化合物的 pK_a为

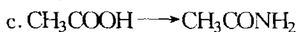
  

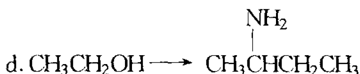
$pK_b = 13.0$　　$pK_b = 9.37$　　$pK_b = 8.70$

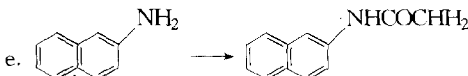
35. 完成下列转化：

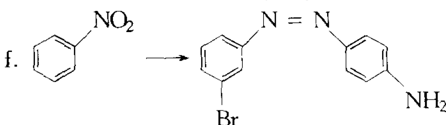


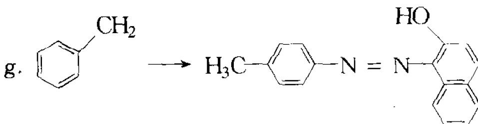












36. 将下列化合物按碱性增强的顺序排列：

a. CH_3CONH_2　b. $CH_3CH_2NH_2$　c. H_2NCONH_2　d. $(CH_3CH_2)_2NH$

e. $(CH_3CH_2)_4N^+OH^-$

37. 分子式为 $C_6H_{15}N$ 的 A ，能溶于稀盐酸。A 与亚硝酸在室温下作用放出氮气，并得到几种有机物，其中一种 B 能进行碘仿反应。B 和浓硫酸共热得到 $C(C_6H_{12})$，C 能使高锰酸钾退色，且反应后的产物是乙酸和 2－甲基丙酸。推



测 A 的结构式，并写出推断过程。

38. 有机化合物 A 是常用的有机溶剂，能以任意比与水混合，在浓硫酸存在下能被浓高锰酸钾溶液氧化，氧化后生成 B，用来制醋酸乙烯酯。B 在光照下与氯反应，可生成 C，将 C 溶于水并加入 KOH 至弱碱性，然后加入稍微过量的 KCN 一块加热，得物质 D，再加酸水解，使其生成化合物 E。将 1molE 和 P_2O_5 加热失去 2 mol 水放出气体 F，当 F 燃烧时只生成 CO_2，试确定这里所指的是什么物质，写出反应方程式。

39. 烃 A 是一个不能使酸性高锰酸钾溶液褪色的液体。A 进行臭氧分解和随后进行还原水解，生成组成为 $C_2H_2O_2$ 的产物 B，并且所生成的 B 的量是已反应 A 量的 3 倍。物质 A 用于下列合成中：

$$A \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4(浓)} C \xrightarrow[\triangle]{NaOH溶液} D$$

（A 经 Fe(Ⅱ)，H_2O_2 也可直接得到 D）

C 的分子中只含有一个硫原子。

在浓硝酸或混酸作用下，物质 D 被氧化，放出一氧化氮气体。若预先将 D 溶于过量浓 H_2SO_4 中，然后在 90℃ 条件下将溶液加热数小时，则生成分子中含两个碳原子的产物。将混酸加到物质 D 中时，不发生氧化，而是生成化合物 E($C_6H_3N_3O_7$)，将反应混合物用水稀释和冷却后，E 可以黄色晶体的形式从混合物中析出来。

1. 试确定物质 A～E；
2. 试写出所发生反应的方程式。

40. 有机物 A 具有如下性质：燃烧 2.324g 的 A，生成两种气体的混合物 7.73L（100℃，101.325kPa），将混合物冷却至 23.5℃（101.325kPa），气体体积减少到 57.5%，物质 A 与 $KMnO_4$ 反应，生成唯一的有机产物 B，但它不能使溴的 CCl_4 溶液褪色。如向制得的化合物 B 中加入过量的 NH_2OH，则生成易分离的物质 C，而由 2.324g 的 A 可以得到不多于 2.758g 的 C。

1. 试确定 A 并写出它的结构式；
2. 解释所述化学实验的结果；
3. 试写出所述反应的方程式。

第三章 高 分 子

竞赛要求

知识精讲和能力培养

一、蛋白质

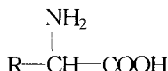
蛋白质和核酸都是含氮的天然有机物,是生物体的主要组成部分。蛋白质在生命现象和生命过程中起着决定性的作用,是人类的三大营养物质之一,是维持生命活动必不可少的物质。从化学结构上看,蛋白质是由许多氨基酸通过酰胺键结合而形成的高分子化合物,无论是哪一类蛋白质,在酸、碱、酶等作用下水解都得到(α-氨基酸的混合物。因此(α-氨基酸是构成蛋白质的基本结构单元,要讨论

蛋白质的结构与性质,首先要了解氨基酸的结构与性质。

(一)α-氨基酸的结构、分类、命名

1 结构

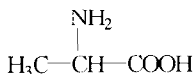
a-氨基酸是羧酸分子中烃基上的 α—H 原子被—NH2 取代得到的衍生物,其结构通式为:



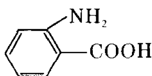
各种氨基酸在结构上的差异主要是其 R 不同。

2 分类

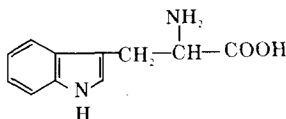
(1)根据氨基酸分子中烃基的不同可分为脂肪氨基酸、芳香氨基酸和杂环氨基酸。



脂肪氨基酸

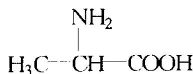


芳香氨基酸

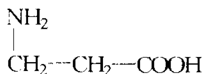


杂环氨基酸

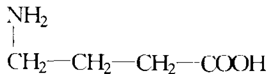
(2)根据氨基和羧基的相对位置不同可分为 α-氨基酸、β-氨基酸和 γ-氨基酸。



α-氨基酸

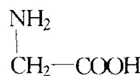


β-氨基酸

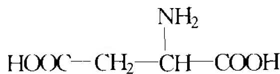


γ-氨基酸

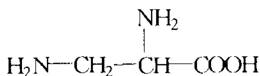
(3)根据氨基与羧基的相对数目不同可分为中性氨基酸、酸性氨基酸和碱性氨基酸。



中性氨基酸



酸性氨基酸



碱性氨基酸

中性氨基酸并非为中性物质,这里的中性是指氨基酸分子中氨基与羧基的数目相等。

3 命名

氨基酸的命名与其他取代酸相似,以羧酸为母体,将-NH_2看作取代基即可。

由于众多的氨基酸都来自各种蛋白质，因此，大都有俗名。

常见的中性氨基酸有：

H_2N-CH_2-COOH　　甘氨酸　　α-氨基乙酸

$H_3C-CH(NH_2)-COOH$　　丙氨酸　　α-氨基丙酸

$(H_3C)_2CH-CH(NH_2)-COOH$　　缬氨酸　　3-甲基-2-氨基丁酸

$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　亮氨酸　　4-甲基-2-氨基戊酸

$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$　　异亮氨酸　　3-甲基-2-氨基戊酸

$CH_2(SH)-CH(NH_2)-COOH$　　半胱氨酸　　2-氨基-3-巯基丙酸

酸性氨基酸有：

$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　天门冬氨酸　　2-氨基丁二酸

碱性氨基酸有：

$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　谷氨酸　　2-氨基戊二酸

$H_2N-CH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　赖氨酸　　2,6-二氨基已酸

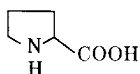
芳香族氨基酸有：

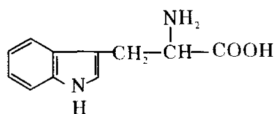
$H_2N-C(=NH)-NHCH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　精氨酸　　2-氨基-5-胍基戊酸

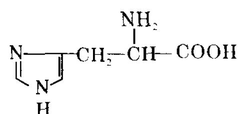
$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　苯氨酸　　3-苯基-2-氨基丙酸

$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$　　酪氨酸　　3-对羟苯基-2-氨基丙

杂环族氨基酸有：





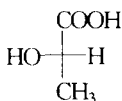


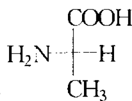
脯氨酸　　　　　　　　　色氨酸　　　　　　　　　组氨酸

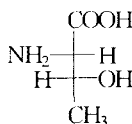
在上述氨基酸中,苯丙氨酸、色氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、缬氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸八种氨基酸人体不能自身合成,需要从食物中摄取。

(二)α-氨基酸的构型

组成蛋白质的氨基酸除甘氨酸外,其他氨基酸分子中(碳原子均为手性碳原子,因此都具有旋光性。大多数(α-氨基酸都只有一个手性碳原子,其构型一般用D/L法来标记。若有两个或更多的手性碳原子,则以距羧基最近的手性碳原子为基准来标记其构型。







L-乳酸　　　　　　L-丙氨酸　　　　　　L-苏氨酸

自然界存在的氨基酸大多为L-型。动物体内的酶只对L-氨基酸代谢,而对D-氨基酸不起作用

(三)α-氨基酸的物理性质

1 溶解性

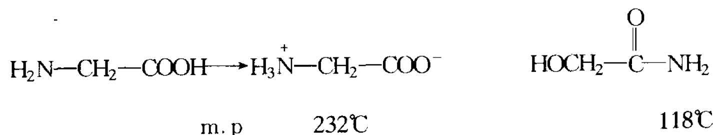
大多数氨基酸为无色晶体,除胱氨酸、酪氨酸外,都可溶于水;除脯氨酸、半胱氨酸外,都难溶于有机溶剂。

2 旋光性

除甘氨酸外,其他氨基酸都具有旋光性。

3 熔点

氨基酸的熔点远高于其异构体羟基酰胺,这是因为α-氨基酸是以内盐形式存在。

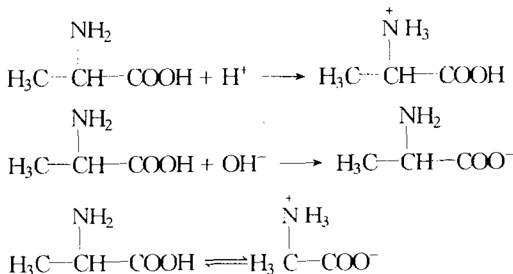


(四)氨基酸的化学性质

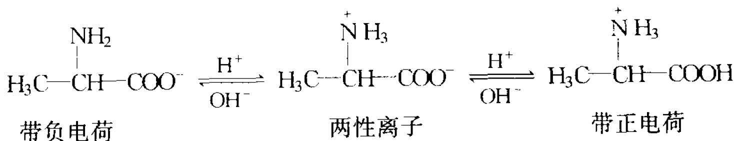
α-氨基酸分子中既含有氨基，又有羧基，因此，它应具有胺和羧酸的通性。由于$—NH_2$与$—COOH$共存于一个分子中，因此，它又有一些特性。

1 两性与等电点

由于α-氨基酸分子中既含有$—NH_2$又有$—COOH$，因此，它既具有酸性，又具有碱性，它不但可以与酸、碱作用生成盐，而且自身可发生中和反应生成内盐。



内盐分子中氨基带正电荷，羧基带负电荷，即在氨基酸分子中，既有正电荷，又有负电荷，称之为偶极离子或两性离子。当氨基酸与酸作用时，H^+有利于$—NH_2$有解离而抑制$—COOH$基解离，氨基酸带正电荷；当与碱作用时，OH—将有利于$—COOH$解离而抑制$—NH_2$解离，氨基酸带负电荷。



带负电荷　　　　两性离子　　　　带正电荷

由上面的反应式可以看出，α-氨基酸分子所带电荷与该溶液的酸碱度有关，我们可以通过控制溶液的 pH 值，使氨基酸分子带上不同电荷。对某一种氨基酸，总有一个 pH 值，在这个 pH 值下，氨基酸分子所带的正电荷和负电荷恰好相等，即对外表现净电荷为零，此时氨基酸溶液的 pH 值称为该氨基酸的等电点，用 pI 表示：

若 $pH>pI$，则氨基酸分子带负电荷；

若 $pH<pI$，则氨基酸分子带正电荷；

若 $pH=pI$，则氨基酸分子不带电荷。

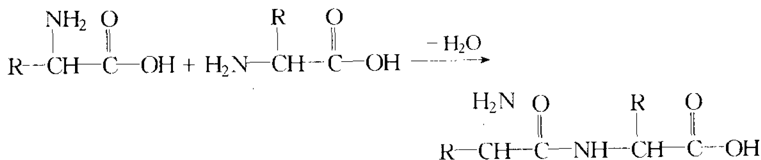
若将带有电荷的氨基酸分子置于电场中，则会发生移动，若氨基酸分子带正电荷时，向阴极移动；若氨基酸分子带正电荷，则向阳极移动。这种带电粒子在电场中的移动现象称为电泳。利用电泳方法可以分离、提纯氨基酸，这种方法称为电泳法。

一般来讲,中性氨基酸的等电点(pI)为6.2～6.8;碱性氨基酸的等电点为9.7～10.7;酸性氨基酸的等电点为2.8～3.2。氨基酸在等电点时溶解度最小,可用于氨基酸的分离。

2 成肽反应

两分子α-氨基酸发生反应,一分子提供—NH_2,另一分子提供—COOH,脱去一分子水,生成以酰胺键相连的化合物,叫做肽。酰胺键在蛋白质化学中又称为肽键。

(五)蛋白质



蛋白质是由许多α-氨基酸通过酰胺键相连而形成的高分子化合物。蛋白质种类众多,但组成相似。元素分析表明,蛋白质主要由C、H、O、N四种元素组成,有些蛋白质中还有S、P、Fe、Cu、Mn等元素。不同来源的蛋白质,各种元素的成分差别较大,但它们所含N的量比较固定,一般为16%左右。由此可知,1克N约相当于6.25克蛋白质。我们将6.25称为蛋白质系数 1、蛋白质的一级结构

(1)多肽(peptides)

α-氨基酸分子间脱水所形成的化合物叫肽。由二分子α-氨基酸脱水所形成的肽叫二肽,由多个α-氨基酸脱水所形成的肽叫多肽。氨基酸脱水生成多肽时,不仅与组成多肽的氨基酸的种类、数目有关,而且还与多肽链上α-氨基酸的排列顺序有关

从以上反应式可以看出,若有二个结构不同的氨基酸形成二肽,应有二种结构的二肽。同理若有三种结构不同的氨基酸形成三肽,则可形成6种多肽。若有n种结构不的氨基酸形成多肽,则应有n! 种多肽。例由甘氨酸、丙氨酸和谷氨酸组成的三肽应有6种,分别为:

甘—丙—谷　　甘—谷—丙　　丙—甘—谷

丙—谷—甘　　谷—丙—甘　　谷—甘—丙

在多肽分子中,必然有一分子α-氨基酸保留—NH_2,一分子α-氨基酸保留—COOH。通常将保留有氨基的一端称为“N”端,而将保留羧基的一端称为“C”端。在书写多肽时,通常将N端写在左侧,C端写在右侧。

多肽命名时,以C端的氨基酸为母体,从N端开始,将形成肽的氨基酸写成其酰基排在母体前面。例如由甘氨酸、丙氨酸和亮氨酸形成的三肽则命名为:

甘氨酰—丙氨酰—亮氨酸

由谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸所形成的三肽可命名为

谷氨酰—半胱氨酰—甘氨酸(谷胱甘肽)

(2)蛋白质的一级结构

在蛋白质分子中,各种氨基酸互相结合生成多肽,组成多肽的氨基酸的种类、数目或连接顺序之一发生变化时,则多肽的结构也会发生相应的变化。因此在化学和生理学上将多肽链上 α-氨基酸的种类、数目及排列顺序称为蛋白质的一级结构。

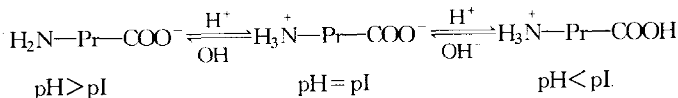
多肽与蛋白质没有本质区别,一般将分子量在 10000 以上的称为蛋白质,而分子量在 10000 以下的称为多肽。

 蛋白质的性质

蛋白质结构复杂,在讨论其性质时,通常用 $NH_2—Pr—COOH$ 来代表蛋白质的结构式,其中 $—NH_2$ 代表其分子中所的碱性基团,而—COOH 则代表其分子中所有的酸性基团。

(1)两性与等电点

蛋白质多肽链上的氨基酸残基中,既有碱性基团,又有酸性基团,因此它与氨基酸相似,既有酸性又有碱性。因而蛋白质分子在不同的 pH 下可以带正电荷、负电荷或不带电荷,即蛋白质分子也有等电点,我们用 pI 表示。



$$H_2N—Pr—COO^- \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}—Pr—COO^- \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}—Pr—COOH$$

$$pH>pI \qquad\qquad pH=pI \qquad\qquad pH<pI$$

若蛋白质溶液的 pH>pI,蛋白质分子带正电荷;若 pH<pI,则蛋白质分子带负电荷;若 pH=pI 时,蛋白质所带的正、负电荷相等,即其净电荷为零。与氨基酸相似,在等电点时蛋白质的溶解度最小,因此,可通过调节蛋白质溶液的 pH 值来分离和提纯蛋白质。蛋白质具有酸碱两性,因此对于酸、碱具有一定的缓冲作用。

(2)蛋白质的胶体性质

蛋白质是高分子化合物,其分子颗粒的大小在 1—100nm 之间,已在胶体范围内,因此,蛋白质溶液具有胶体性质。

蛋白质之所以能形成稳定的胶体,有二方面的因素:一是蛋白质外围形成了水化膜,二是蛋白质粒子带同性电荷相互排斥而能稳定存在。

Ⅰ.粒子形成水化膜

因氨基酸残基上有—OH、$—NH_2$、—COOH 等极性基团,这些基团可以与水形成氢键而使蛋白质分子高度水化,因此,在其周围形成一层水化膜,水化膜对蛋白质分子具有保护作用,水化膜使分子不易集聚而沉淀。

Ⅱ.蛋白质粒子带同性电荷

处于非等电点的蛋白质分子,必然带有相同的电荷(正或负电荷),同性电荷之间的排斥作用也使蛋白质分子不易聚集而沉淀。

(3)蛋白质的沉淀

在特定的条件下,蛋白质溶液受各种物理或化学因素的影响可发生沉淀。其沉淀又分为两种:可逆沉淀和不可逆沉淀。可逆沉淀的蛋白质,其空间结构并没有发生变化,原有的生理活性仍保持,若消除沉淀因素,则沉淀可重新溶解;而不可逆沉淀的蛋白质,其空间结构发生了变化,生理活性丧失,即使消除沉淀因素,沉淀也不会重新溶解。

Ⅰ.盐析

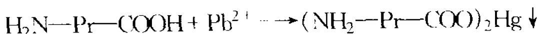
向蛋白质溶液中加入大量的无机盐,如 Na_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、NH_4Cl、NaCl 等,则蛋白质可沉淀下来,这种方法称为盐析。无机盐能使蛋白质发生沉淀,是由于无机盐为强电解质,在溶液中以离子状态存在,而这些离子的水合能力远远大于氨基酸残基中的极性基团(如—OH、—COOH、—NH_2 等),它们可剥去蛋白质分子外围的水化膜;同时这些离子所带的电荷,也能削弱蛋白质分子所带的电荷,即无机盐可消除稳定蛋白质胶体稳定存在的二个因素,而使蛋白质分子聚集而沉淀。若向沉淀中加入大量水,则蛋白质分子重新溶解。利用蛋白质的盐析作用可提纯具有生理活性的蛋白质

Ⅱ.与脱水剂作用

向蛋白质溶液中加入大量的与水有较强亲合力的溶剂(如乙醇),这些溶剂与水亲合力大于蛋白质,而可剥去其水化膜使蛋白质沉淀下来。该沉淀在短时间内可逆,如时间延长,则为不可逆。

Ⅲ.与重金属盐作用

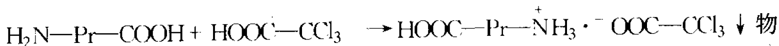
Pb^{2+}、Hg^{2+} 等重金属盐可与蛋白质生成白色沉淀,该沉淀为不可逆。



$$H_2N—Pr—COOH + Pb^{2+} \longrightarrow (NH_2—Pr—COO)_2Hg\downarrow$$

Ⅳ.加生物碱试剂

某些生物碱(如苦味酸、三氯乙酸)可与蛋白质生成不溶性沉淀。



$$H_2N—Pr—COOH + HOOC—CCl_3 \longrightarrow HOOC—Pr—\overset{+}{N}H_3 \cdot {}^{-}OOC—CCl_3\downarrow$$ 物理因素

在加热、加压、紫外线等物理因素作用下,蛋白质的构象也会被破坏而发生不可逆沉淀。

(4)蛋白质的变性

蛋白质在物理或化学因素的影响下,其生理活性及理化性质逐步发生变化的

过程称为蛋白质的变性。一般来讲,蛋白质发生不可逆沉淀后,都会使其理化性质发生改变,生理活性丧失而使蛋白质发生变性。而可逆沉淀蛋白质不发生变性。

(5)蛋白质的水解

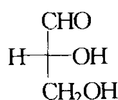
在酸、酶等催化作用下,蛋白质分子可发生水解生成 a-氨基酸,其水解是分步进行的。

二、糖

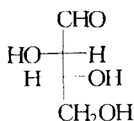
(一)单糖

1 单糖的分类

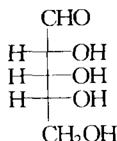
(1)根据其分子中的碳原子数目不同可分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖、庚糖等。



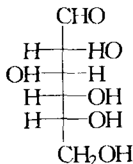
丙糖



丁糖

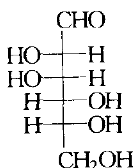


戊糖

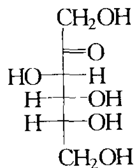


己糖

(2)根据其分子中羰基的位置不同可分醛糖和酮糖两种



醛糖

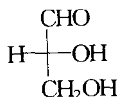


酮糖

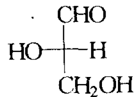
单糖的这两种分类方法常混合使用。例如葡萄糖既是醛糖,又是己碳糖,故称为己醛糖。

2 单糖的构型

除丙酮糖外,所有的单糖,其分子中都含有手性碳原子,具有旋光性。当分子中有 n 个手性碳原子时,其旋光异构体的数目为 $2n$ 个,而对于含有一个手性碳原子的单糖,则只有二个旋光异构体。而对于含有二个手性碳原子的单糖,则具有四个旋光异构体。



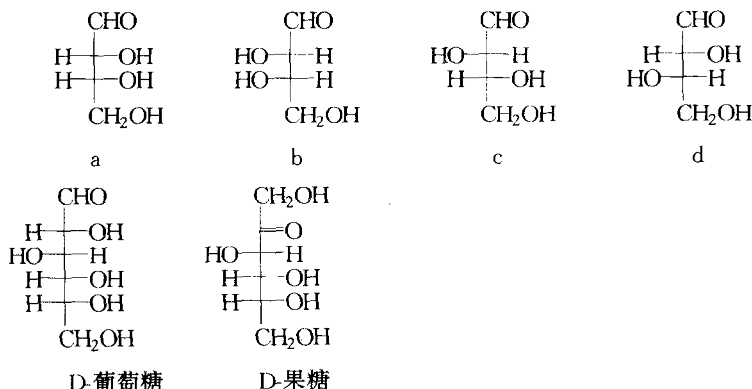
(D)



(L)

用 D/L 标记法可准确标记含有一个手性碳原子的单糖的构型,但对于含有

二个或更多的手性碳原子，则易出现混乱。例如 c、d，若以第 2 号、第 3 号碳原子为基准则其构型不同。为了避免出现混乱，对于单糖构型的标记，规定了一个决定其构型的手性碳原子。规定距羰基碳原子最远的手性碳原子为决定构型的碳原子，若该原子的构型为 D-型，则该糖的构型即为 D-型。

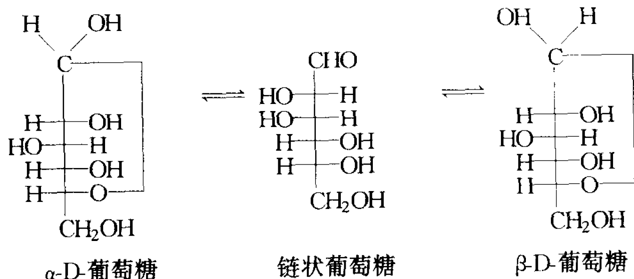


a　b　c　d

D-葡萄糖　D-果糖

③ 单糖的环状半缩醛结构

我们学习过醛(酮)可以与醇作用生成半缩醛即含有羰基的化合物可以与含有羟基的化合物发生加成反应生成具有半缩醛结构的化合物。葡萄糖分子中既有羰基又有羟基，因此，它可以发生分子内的加成反应生成具有半缩醛结构的环状化合物。而葡萄糖分子中有 5 个手性碳原子都连有羟基，哪一个碳原子上的羟基与羰基加成生成半缩醛呢？这与形成环状半缩醛结构的稳定性有关，由于五、六员环稳定，尤其六员环最稳定，因此是第 5 个碳上的羟基与羰基发生加成反应生成半缩醛。由于羰基碳原子为 sp2 杂化，羰基为平面结构，因此，-OH 进攻羰基时，可以从两个方向进攻而生成两种产物。碳原子由 sp2 杂化转变为 sp3 杂化，即由非手性碳原子转变为手性碳原子，必然生成两种结构的半缩醛。若新形成的半缩醛羟基与决定构型的羟基在同侧，称之为 α-型葡萄糖，在异侧称为 β-型葡萄糖。



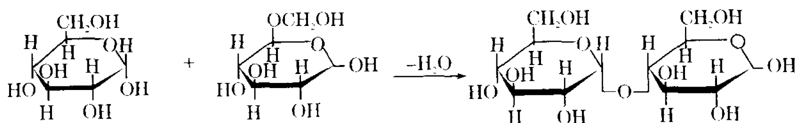
α-D-葡萄糖　链状葡萄糖　β-D-葡萄糖

α-D-葡萄糖和β-D-葡萄糖可以通过链装葡萄糖而发生互变，从而使葡萄糖具有变旋现象。实验结果表明：α-D-葡萄糖的比旋光度为112(，在平衡体系中占37%，而β-D-葡萄糖的比旋光度为18.7(，在平衡体系中占63%，而链状葡萄糖约占0.1%。将α-D-葡萄糖溶于水后，它可以通过链状转变为β-D-葡萄糖；而将β-D-葡萄糖溶于水后它也可以通过链状转变为α-D-葡萄糖，最后达到平衡，因此称上述反应式为变旋平衡方程式。其他单糖，如：核糖、果糖、半乳糖等也有环状结构，也存在变旋现象。

(二)二糖

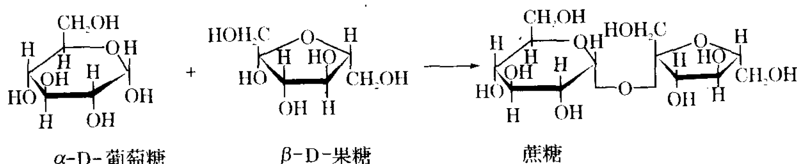
麦芽糖

麦芽糖是由二分子D-葡萄糖以(α-1,4-苷键结合而形成的，其结构为：因麦芽糖的半缩醛羟基可与决定构型的羟基在同侧或异侧，因此，麦芽糖有α-麦芽糖和β-麦芽糖二种。



蔗糖

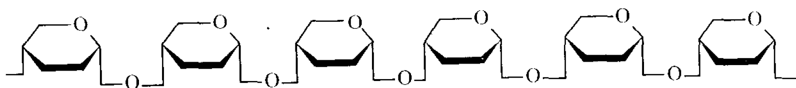
蔗糖是一种典型的非还原性双糖，它是由一分子α-D-葡萄糖与另一分子β-D-果糖通过1,2-苷键结合而成它分子中二分子单糖的半缩醛羟基均参与成键，因此，它没有还原性



(三)多糖

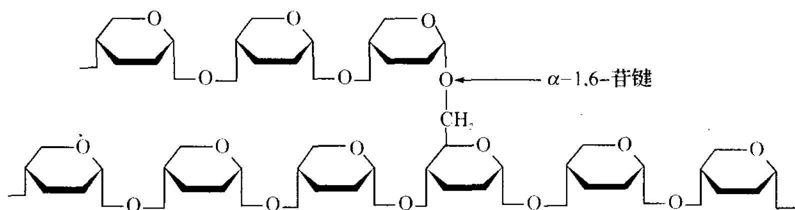
淀粉

(1)淀粉的结构

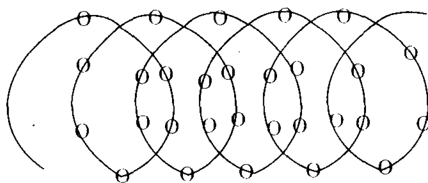


淀粉是由许多α-D-葡萄糖以α-1,4-苷键或α-1,6-苷键相连而形成的长链高分子化合物，若葡萄糖之间以α-1,4-苷键相连，则形成的淀粉叫直链淀粉，若分子中

除 α-1,4-苷键以外,还有 α-1,6-苷键,则形成的淀粉称为支链淀粉。直链淀粉有 3800 个以上葡萄糖单位,而支链淀粉则有 145 万个葡萄糖单位 α-1,4-苷键直链淀粉的结构片段



α-1,4-苷键支链淀粉的结构片段直链淀粉并非线性分子,而是各葡萄糖分子借分子内氢键卷曲成螺旋状,若我们以"O"表示一个葡萄糖分子,则每个螺旋有六个葡萄糖单位,其结构为:



(2)淀粉的性质

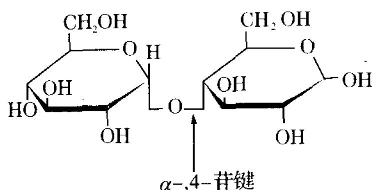
淀粉为白色无定型粉末,因其分子中含有较多的羟基,因而具有吸湿性。虽然淀粉分子中含有半缩醛羟基,但半缩醛羟基相对于整个淀粉分子所占的比例极小,因此,它没有还原性。直链淀粉与支链淀粉因其结构不同而有较大差异。

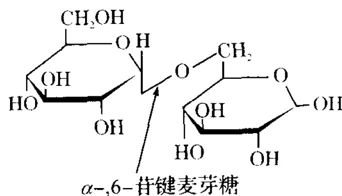
Ⅰ. 水溶性

直链淀粉可溶于热水,而支链淀粉则不溶,支链淀粉在热水中只发生膨胀而糊化。

Ⅱ. 水解产物

淀粉在酸、酶等作用下可发生水解,如淀粉彻底水解,其产物为 D-葡萄糖。若用酶催化,则直链淀粉水解后只生成麦芽糖,而支链淀粉除生成麦芽糖外,还可生成异麦芽糖。





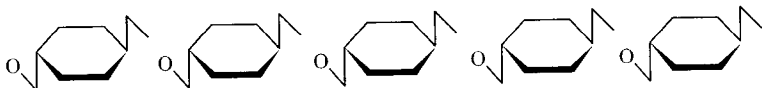
淀粉的水解是分步进行的。其分段水解产物如下：

淀粉⟶蓝糊精⟶红糊精⟶无色糊精⟶麦芽糖⟶葡萄糖

Ⅲ.呈色反应

淀粉遇碘变深兰色，这是因为碘分子可进入淀粉螺旋内部。因为碘具有空 d 轨道，而淀粉分子中葡萄糖上有羟基，羟基上有孤对电子，因而碘与羟基可通过配价键结合形成淀粉-碘络合物而呈深兰色。其颜色加热至沸腾时会消失，冷却后又出现。因此碘可作为淀粉定性鉴定的试剂。淀粉与碘作用所呈现的颜色与淀粉分子的链长有关，淀粉链越长，其颜色越深。

纤维素是由多个分子 b-D-葡萄糖以 b-1，4 苷键结合而形成的没有分支的长链。纤维素不呈螺旋状，而是长链与长链之间通过氢键结合形成的象麻绳一样的纤维素束。



β-1，4 苷键纤维素的结构

三、高分子

1.高分子的相对分子质量

通常低分子质量是在一千以下；

高分子的相对分子量是在五千以上；

相对分子质量很大是高分子化合物的特征；

高分子物质有其独特的性能，如比重小，强度大，具有高弹性和可塑性等基本性能。

2.高分子化合物的特点从相对分子量质量和组成看

高分子的相对分子质量很大，具有“多分散性”。

大多数高分子都是由一种或几种单体聚合而成。

从分子结构上看·高分子结构基本上只有两种，

一种是线型结构；

另一种是体型结构。

线型结构的特征是分子中的原子以共价键互相连结成一条很长的卷曲状态的链，(叫分子链)。

体型结构的特征是分子链与分子链之间还有许多共价键交联起来，形成三度空间的网络结构。

这两种不同结构，性能上有很大的差异从性能上看·由于高分子相对分子量

很大，

通常处于固体或凝胶状态，有较好的机械强度；

由于分子是通过共价键结合而成的，故有较好的绝缘性和耐腐蚀性能；

由于分子链很长，分子的长度与直径之比大于一千以上，有较好的可塑性和高弹性。

高弹性是高聚物独有的性能。

溶解性、熔融性、高分子溶液和结晶性等与低分子有很大的差别。

3. 高分子合成

加聚反应

加聚反应根据反应活性中心的不同，可以分为自由基加聚反应和离子加聚反应。

自由基加聚反应

·是单体在引发剂或在光、热、辐射等物理能量激发下转化成自由基而引起的聚合反应。

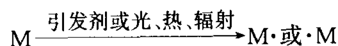
·通常经历三个阶段完成：

·链引发、链增长和链终止反应。

链的引发

·自由基聚合反应的开始阶段。

·单体分子在外界因素激发下转变为自由基。



单体　　　　　　　　自由基

链的增长

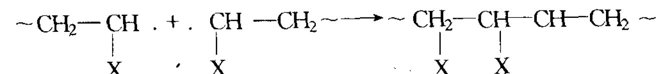
单体自由基(RM1 ·或·M·)生成后，继续与单体作用，

直至生成大分子链自由基的过程。

这个过程是十分迅速而重复多次地进行链的终止

链的终止

双基结合终止



双基歧化终止





知识迁移和能力形成

1. 记住 20 种重要氨基酸的结构,名称及其代号。
2. 写出 L-谷氨酸,L-色氨酸,L-脯氨酸的费歇尔投影式。
3. 在 pH=2,4,8,1 时,甘氨酸在水溶液中主要以什么形式存在?
4. 稀氨酸的等电点应当是大于还是小于 pH=7 把酪氨酸溶在水中,要使它达到等电点应当加酸还是加碱?
5. 麦芽糖、蔗糖、乳糖的甜味不同,是由于下列哪一种原因? ( )
   A. 结构相同而来源不同
   B. 结构相同而纯度不同
   C. 组成它们的单糖相同而结合方式不同
   D. 组成它们的单糖不同
6. 下列化合物哪个是非还原糖? ( )
   A. 蔗糖　　B. 乳糖　　C. 葡萄糖　　D. 麦芽糖
7. 在等电点时,氨基酸在水中的溶解度与偶极离子浓度的状态如何? ( )
   A. 溶解度最大,偶极离子浓度最小
   B. 溶解度最小,偶极离子浓度最小
   C. 溶解度最大,偶极离子浓度最大
   D. 溶解度最小,偶极离子浓度最大
8. 下列哪一种为单糖? ( )
   A. 蔗糖　　B. 半乳糖　　C. 麦芽糖　　D. 乳糖
9. $CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{CH}COOH$ (Ⅰ)、$HOOCCH_2\underset{\displaystyle |\atop NH_2}{CH}COOH$ (Ⅱ)、

   $NH_2(CH_2)_4\underset{\displaystyle |\atop NH_2}{CH}COOH$ (Ⅲ)

   $H_3C-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop NH_2}{CH}-\underset{\displaystyle \|\atop O}{C}OH$ (Ⅳ)

   四种氨基酸的等电点值从大到小排列顺序如何? ( )
   A. Ⅲ>Ⅰ>Ⅳ>Ⅱ　　B. Ⅰ>Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ
   C. Ⅳ>Ⅱ>Ⅲ>Ⅰ　　D. Ⅰ>Ⅲ>Ⅳ>Ⅱ
10. 人类必须的氨基酸共有几种? ( )
    A. 4 种　　B. 6 种　　C. 8 种　　D. 10 种

11. 非必需氨基酸具有下述哪一种含义？ （　　）

A. 在组成蛋白质结构中可有可无

B. 在蛋白质体现功能时是不必要的

C. 在营养中是无用的

D. 在营养中是不必依赖外源的

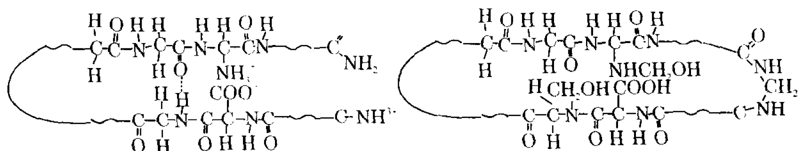
12. 化合物 A 是蛋白质经酸性水解得到的产物之一，是一种白色的晶体。它的水溶液能够导电，而且，在不同的 pH 值下，有时向阳极移动，有时向阴极移动。A 没有光学活性。加热 A，得到一种相对分子质量为 114 的固体 B。B 很容易经简单的化学处理变回 A。

(1)写出 A 的结构式。

(2)写出 B 的结构式。

(3)写出 A 和 B 相互转化的反应式。

13. 某中学同学在一本英文杂志上发现 2 张描述结构变化的简图如下(图中“—～—”是长链的省略符号)：



未读原文，他已经理解：左图是生命体内最重要的一大类有机物质______(填中文名称)的模型化的结构简图，右图是由于左图物质与______(化学式)，即______(中文名称)发生反应后的模型化的结构简图。由左至右的变化的主要科学应用场合是：_____；但近年来我国一些不法奸商却利用这种变化来坑害消费者，消费者将因____________________________________。

化学竞赛模拟试题一

第一题

贵重金属元素 M,它的单质密度很大,硬度高,因此可用于制造耐磨的笔尖。在地壳中含量很少。

单质 M 的粉末,在空气中燃烧可生成带恶臭的气体,冷却后为深红色固体 A;

固体 A 在有机化学中有很重要的用途,这种作用类似于某紫色物质 B;

与紫色物质 B 处于同一族的某金属元素 C,在自然界中仅以放射性元素形式存在,无稳定的同位素形式,同时 C 也是所有以此形式存在的元素中,原子序数最小的一个。

试写出:1. M,A,B,C 的化学式。

2. ①中发生的化学反应式。

3. 说明固体 A 在有机化学中的具体作用。

第二题

金属元素 M 可以在化学反应中表现出多种颜色,它的某种橙红色化合物在空气中加热后会爆炸分解成绿色固体粉末(不是纯净物)。此固体粉末可溶于热的 NaOH 浓溶液,生成浅绿色溶液,若绿色固体粉末在乙醚溶液中加入 H_2O_2,即可生成蓝色固体,试写出所涉及到的化学方程式。

第三题

SARS,禽流感等多种病毒传染病的出现,是医学上一个大的挑战。因为它是医药上最普遍的抗生素所无法对抗的。目前这类病惟有靠机体产生抗体来抵抗,但我们也可以阻断传染源和传播途径来抵制疾病的传播。各类氧化剂是发挥作用的好帮手,三氯异氰尿酸是新型的氧化消毒剂,放入水中便可缓慢分解,生成有效的杀菌成分,并且它高效低毒,在市场上的前景非常广阔。

1. 写出三氯异氰尿酸的化学结构式。

2. 试写出三氯异氰尿酸在水中分解并产生有效成分的方程式。

3. 三氯异氰尿酸的低毒体现在哪? 试写出方程式并说明。

第四题

枸橼酸铋钾($K_3Bi(C_6H_5O_7)_2$,又名果胶铋)是治疗胃病的一种药。它能和胃酸反应生成一种难溶的沉淀,可以保护胃粘膜免受胃酸的侵蚀,促进胃粘膜的修

复。为了证明原理一组学生做了实验进行研究。

1. 反应后，Bi 元素仅在沉淀中存在。则每摩尔沉淀中含有 3 摩尔铋，1 摩尔枸橼酸，测试其中的阳离子为 +1 价，试写出沉淀的化学式。

2. 写出 $K_3Bi(C_6H_5O_7)_2$ 与 HCl 的反应方程式。

3. 一种治疗胃病的药叫西咪替叮（一种抑制胃酸的药），它不可以与枸橼酸铋钾同时使用。因为它能大大降低后者的作用。胃病较重时，这两种药都要服用，为了让药效发挥到最好，试问该如何服用？

第五题

化学耗氧量通常以英文缩写 COD 表示，COD 是利用氧化剂将水中可氧化物质氧化分解，然后根据氧化剂的消耗折算成每升水样耗氧的毫克数，其值越大，说明水质污染越严重。测定 COD 常用法——$K_2Cr_2O_7$法，用于测定污染严重和工业废水的水样。今取废水样 200.0mL，以 H_2SO_4 酸化后，加入 50.00mL 0.01667mol/L $K_2Cr_2O_7$溶液，以 Ag_2SO_4为催化剂煮沸一定时间，待水样中还原性物质完全氧化后，以邻二氮菲-亚铁为指示剂，用 0.1000mol/L $FeSO_4$滴定剩余的 $Cr_2O_7^{2-}$，用去40.00mL。

1、写出 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 及 O_2/H_2O 两电对在酸性介质中的半反应式。

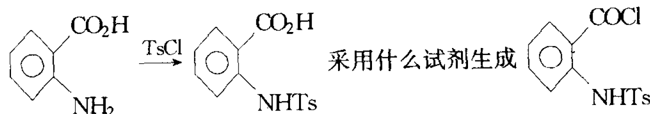
2. 写出 Fe^{2+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的滴定反应方程式。

3. 计算此废水样的 COD（O_2，mg/L）≪已知 $M(O_2)=32.00g/mol$）

第六题

2-氨基-4-溴-二苯甲酮是合成植物生长调节剂及园艺用杀菌剂异菸碱酰替苯胺的关键中间体，也是医药原料的重要中间体，可用于合成治疗眼科发炎类药物。

1. 以邻氨基苯甲酸为原料的路线



最后一步付－克反应收率低，只有 28%，试采用什么试剂？

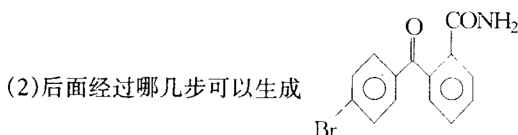
2. 选择以邻苯二甲酸酐为原料的路线

(1)先与溴苯进行付－克反应制得酸（结构简式）______________

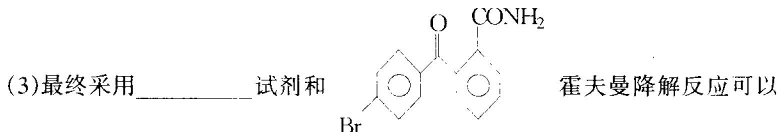
将 25g(0.17mol) 邻苯二甲酸酐，50g(0.375mol) 无水三氯化铝加到 133mL (1.3mol) 溴苯中，反应立即剧烈进行，并放出氯化氢气体。自然升温至 50℃，当氯化氢气体放出速度减慢时，加热并保温在 50℃。继续反应 5h，冷却至室温，在搅拌下缓慢倒入冰水中，然后加入饱和碳酸钠溶液调节 pH 至 12，减压蒸馏回收溴苯（可得 110mL，169.4g，1.1mol），残液用稀硫酸调节 pH 至 1，产生大量的白色

沉淀，抽滤，烘干，粗品用 120mL 无水乙醇重结晶，得到酸 45.5g。请计算收率？

(2)后面经过哪几步可以生成

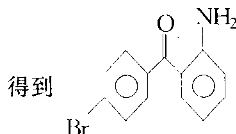


(3)最终采用__________试剂和



霍夫曼降解反应可以

得到



第七题

钙钛矿型复合氧化物是小分子物质氧化还原反应很有效的催化剂。研究表明在测定温度范围内，$LaNiO_3$具有金属导电性，La_2NiO_4和 $LaSrNiO_4$为 P 型半导体，电导率与 CO 氧化活性存在相互对应关系，其大小顺序为：$LaNiO_3 > LaSrNiO_4 > La_2NiO_4$。结构研究表明 $LaNiO_3$为正常钙钛矿结构。

1. $LaNiO_3$属于何种晶系？晶胞中各原子(离子)的位置如何？试画出一个晶胞。

2. La_2NiO_4结构可视为 LaO 岩盐层与 $LaNiO_3$交互出现的层状结构，LaO 插入使得 $LaNiO_3$的三维同性转变为具有一定二维平面特性。CO 在这类材料上首先吸附于 Ni^{3+}上的配位活化，然后与表面氧种结合生成 CO_2，试写出离子方程式(可用最简单离子表示反应各物种)。

3. 与 $LaSrNiO_4$相似，钇钡铜氧化物是具有钙钛矿构型和相关的一种晶体结构，且晶体中 Y、Ba、Cu 的原子个数比为 1:2:3，试写出其化学式。

第八题

液态 SO_2蒸气压的经验式为：$\lg p = -\frac{1425.7}{T} + 10.4435$

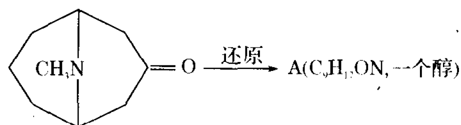
固态 SO_2蒸气压(升华压)的经验式为：$\lg p = -\frac{1871.2}{T} + 12.7165$($p$ 的单位为 Pa)。

1. 计算 SO_2气、液、固共存时的压强和温度。

2. 于 1.013×10^5Pa 时，液态 SO_2的沸点是多少？

3. 在常温、常压下，SO_2以何种稳定状态存在(气、液、固)?

第九题



①A + 热→$B(C_9H_{15}N)$；　　②B + CH_3I，然后 Ag_2O→$C(C_{10}H_{19}ON)$；

③C + 热→$D(C_{10}H_{17}N)$；　　④D + CH_3I，然后 Ag_2O、加热→$E(C_8H_{10})$；

⑤E + Br_2→$F(C_8H_{10}Br_2)$；　　⑥F + $2(CH_3)_2NH$→$G(C_{12}H_{22}N_2)$

⑦G + CH_3I，然后 Ag_2O，再加热→$H(C_8H_8)$

请写出化合物 A 到 H 的结构简式。

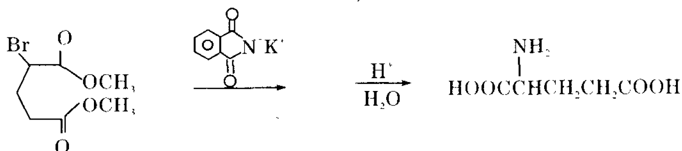
第十题

1. 等电点是氨基酸和蛋白质的一个重要物理化学特征。当溶液的 pH 值与等电点(等电 pH)一致时，化合物的总电荷为零，下表中列出某些氨基酸的等电点，指出在标明的 pH 值下，各氨基酸在电场中的移动方向(向正极或负极)，并说明原因。

氨基酸	等电点(pH)	指明的 pH	氨基酸在电场中移动方向
缬氨酸	5.96	8	
丝氨酸	5.68	1	
赖氨酸	9.74	12	
谷氨酸	3.22	7	

氨基酸在等电点时溶解度也最小，容易从溶液中沉淀出来。利用等电点的不同，可以将不同的氨基酸分离。为什么氨基酸在等电点时溶解度最小呢?

2. 上面四种氨基酸有三种酸性氨基酸，其中谷氨酸酸性最强，它的钠盐是味精主要成分。谷氨酸可由戊二酸合成。谷氨酸结构简式为：$HOOC\underset{\displaystyle NH_2}{CH}CH_2CH_2COOH$。最后一个合成步骤是：



请写出中间步骤的合成路线(最好不要超过 4 步,无机试剂任选):

3. AOT 是一种阴离子表面活性剂,其学名是丁二酸二(2 - 乙基)己酯磺酸钠。将 50mmol/dm^3的 AOT 水溶液与异辛烷以 1:2 的体积比混合后,AOT 在异辛烷(有机相)中形成胶束萃取体系;在有机相中,非极性端伸向油(O)相,形成油包水(W/O)型胶束(反胶束),由于属阴离子表面活性剂,亲水的蛋白质正离子能进入反胶束中。

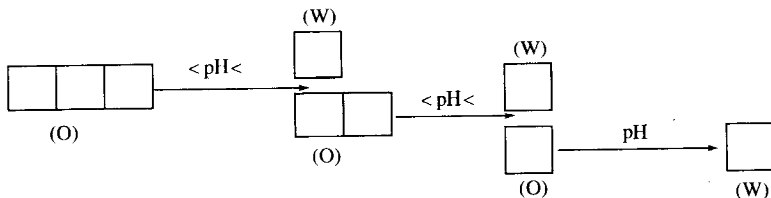
(1)请画出在有机相中形成的胶束模型

(2)用上述 AOT 胶束体系,可通过萃取法分离蛋白质。现有一水溶液,含有下列蛋白质:

序号	蛋白质	分子量	等电点(pI)
A	溶菌酶	14500	11.1
B	核糖核酸酶	13700	7.8
C	淀粉酶	24000	4.7
D	胰蛋白酶	23800	0.5

调节溶液 0.5<pH<4.7,研究结果发现只有三种蛋白质被萃取到胶束中去,请写出它们的序号。

(3)同氨基酸一样,蛋白质在等电点时溶解度最小,发生凝聚现象。对水的亲和力设计一最少步骤的分离框图,最终三种被分离的蛋白质均在水相中,或者将蛋白质序号逐步填入下述方框,带箭头的横线填写分离条件(如 pH 范围)。O 代表含胶束体系的有机相,W 代表水相。



化学竞赛模拟试题二

第一题

某族金属对氢气都有一定吸附能力，其中最轻的元素为 M。

1. 根据 M 对 H_2 的吸附作用，形成的金属间化合物（也称吸氢合金）能在电池工作温度的范围内以大约 1.0×10^5Pa 的氢分压稳定存在的特性，研制了金属氢化物镍电池。吸氢合金制成的电极称吸氢电极以（以 M.H 表示）。吸氢电极和合适的烧结式镍电极一起，以一般镍镉电池相同的结构组装成镍氢电池。试写出该电池充电的化学方程式。

2. M 可以与 CO 化合生成一种黄色的液体 A，温度稍高时，又可分解复原。这一性质用于提纯金属 M。试画出 A 的构型。

3. M 的高价氧化物在酸碱性不同的条件下表现出的氧化性差异很大，试写出 M 的最高价的氧化物溶于盐酸的化学方程式。

第二题

染发在时下越来越流行，家用染发剂含有苯二胺，对苯二酚，以及双氧水。三种物质颜色都很浅，但在使用时，经混合后更具比例的不同却可以产生许许多多不同的颜色。试结合化学知识说明其中的奥秘。

第三题

铁（Ⅵ）酸盐中的 Fe 具有不寻常的高价态 +6 价，可以进行 3 电子还原放电反应，其还原产物及分解产物无毒无害，具有新一代绿色电池的重要特征。铁（Ⅵ）酸盐合成一个半世纪以来，由于认为它不稳定，至今其化学和电化学性质并不很清楚，直到 1999 年以色列科学家 Licht 博士在 *Science* 上发表研究结果，表明铁（Ⅵ）酸盐/Zn 电池可以获得比常规碱性电池多 50% 的容量，铁（Ⅵ）酸盐高能电池才又引起深入的研究。

1. 按照铁元素的核外价电子排布式为________________；铁的氧化数在理论上可以高达________；试说明 Fe 与 Os 相比，铁的氧化数达到高氧化态困难的原因是____；

2. Fe（Ⅵ）酸盐容易按照反应式（如下）发生分解，该反应在任意温度下的 $\triangle G<0$，因此 Fe（Ⅵ）酸盐从热力学上来说是不稳定的。Fe（Ⅵ）酸盐具有很强的氧化性可以氧化有机物和细菌因此将 Fe（Ⅵ）酸盐用作水处理剂，以及有机合成试剂的研究较多。完成下列反应式：



$$____\ FeO_4^{2-} + ____\ H_2O = ____\ FeO(OH) + ____ + ____$$

3. Fe（Ⅵ）酸盐不稳定其原因是由于痕量的 Ni(Ⅱ) 和 Co(Ⅱ) 对以上反应具有

很强的催化作用，但是我们可以改变溶液酸碱性来提高其稳定性。

Fe(Ⅵ)酸盐具有很强的氧化性，请分别写出酸性和碱性条件下的还原半反应：

酸性：

碱性：

判断电极电势 $\Phi_{酸}$________ $\Phi_{碱}$，使________性提高可以增强 Fe(Ⅵ)酸盐稳定性，这种方法的另外一个好处是________________________________

4. MnO_2的掺入可降低 Fe(Ⅵ)酸盐电池的放电电压，其机理是由于正极掺杂的 MnO_2也能发生放电反应，其放电产物 Mn_2O_3可以与 FeO_4^{2-} 发生化学反应，原来紫黑色粉末中开始出现铁锈色，生成的 MnO_2可以催化 FeO_4^{2-} 发生还原反应，使得其还原电位向 MnO_2的还原电位靠拢，放电电压降低。请写出上面的所有反应式。

第四题

某元素 X，在自然界中只有一种稳定同位素，X 呈灰白色，坚硬而质轻。密度是 $1.85g/cm^3$，熔点 1278℃，标准电极电位 $E^{\theta}_{X^{2+}/X}=-1.70V$。能溶于除冷硝酸以外的稀酸或碱溶液中。X 用于制造飞机合金，在原子核反应堆中用作减速剂及反射剂，高纯度的 X 可作中子源。

X 在自然界中的最重要矿石是 Y，Y 是复盐，其晶体一般为白色带绿，Y 中含有 5.03%的 X 和 31.35%的硅，但不含氢元素。Y 是提炼 X 的最重要矿物原料，也可做为宝石的材料。

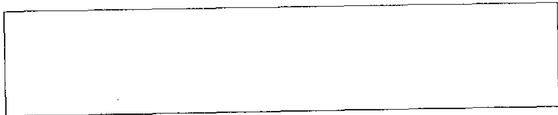
1. X 的元素符号是__________，最稳定的同位素是________。

2. 写出 X 溶于稀酸和稀碱的离子反应方程式。

3. X 的氯化物是白色固体，加热时易升华，液态时不导电，已知 X 的氯化物在气态、液态、固态时以不同形式存在，请分别写出它们的结构简式。

4. Y 的化学式是______________；写出 Y 与 NaOH 共融的化学方程式。

在 Y 的硅酸根离子中，所有硅原子都是等价的，画出结构示意图：



第五题

提纯青霉素的方法之一是萃取。青霉素 G 在异丙醚和磷酸盐水溶液的分配系数(指萃取中同种溶质在 2 种溶剂中的浓度比值)为 0.34(在醚中溶解度低)，而青霉素 F 是 0.68。制备所得青霉素 G 中含有 10%杂质青霉素 F。

1. 若用相同体积的异丙醚对该产物的磷酸盐水溶液进行萃取，请问经过一次萃取后，水相产品中 G 的回收率多少？此产品中杂质的百分含量是多少？

2. 若再经过相同体积的异丙醚二次萃取，上述结果多少？

第六题

1. 1941 年 Anderson 用中子轰击 ^{196}Hg 和 ^{198}Hg，实现了把廉价的金属转变为金的梦想，前者形成了稳定的 ^{197}Au，后者形成核发生 β 衰变后得到 ^{199}Hg，写出以上 3 个反应式。

2. 某金属能形成几种氧化物，它在其中一种氧化物中的氧化态为"n"，在另一种氧化物中为"n + 5"。后者转化为前者时失 36.1%(质量)的氧。

确定金属种类及其氧化物。

第七题

等电子原理是指两个或两个以上的分子(或离子)，它们的原子数相同，分子(或离子)中电子数也相同，这些分子(或离子)常具有相似的电子结构，相似的几何构型，而且有时在性质上也有许多相似之处。例如：CO_3^{2-}、SO_3^{2-}、NO_3^- 都有 24 个价电子，都为平面三角形结构。

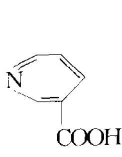
1. Xe 和 I 等电子，所以可见 XeF_2 和________；XeO_3 和________都是等电子化合物，它们均具有相同的构型。

2. 二原子 14 电子的等电子体共同特点是物质中都具有共价叁键，请举出相应的 4 个例子(可以是分子或离子)。

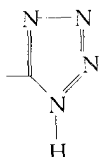
3. N_2O_4 和_________是等电子体；

4. 过去生产上常以 SiO_2 为催化剂的载体，它和近十几年来应用日广的 $AlPO_4$ 是等电子体，所以在磷酸铝中 Al 为_________配位氧，P 为_________配位氧。

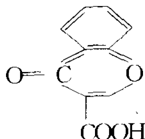
5. 烟酸(见图)是一种降血脂药物，但其分子中含有羧基，对人体的胃肠道有较大刺激且较难吸收，而且—COOH 在人体中的代谢不稳定，因此它的活性和适应性有待改进。在药学上的等电子体的概念是指具有相似的生理作用，如羧基与四氮唑是一种非经典电子等排体，它们具有相似的酸性，但四氮唑(见图)在人体中的代谢较为稳定，因此它可取代药物上的羧基，以改善某些性质。



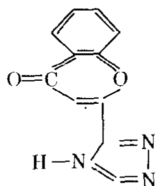
烟酸



四氮唑



色满-3-羧酸



药物 X

(1)烟酸中的羧基被四氮唑取代后的结构简式为：________

(2)有机物分子中相邻的羧基与羰基间易形成分子内氢键，从而会影响药物的性质。据药学原理制成色满-3-羧酸(见图)，希望它有抗过敏作用，但试验发现无此作用，而根据电子等排体理论制成的药物X(见图)的抗过敏作用则较强，这是因为________

第八题

化合物A含硫(每个分子只含1个硫原子)、氧以及一种或几种卤素；少量A与水反应可完全水解而不被氧化或还原，所有反应产物均可溶于水；将A配成水溶液稀释后分成几份，分别加入一系列0.1 mol/L的试剂，现象如下：

①加入硝酸和硝酸银，产生微黄色沉淀。

②加入硝酸钡，无沉淀产生。

③用氨水将溶液调至pH=7，然后加入硝酸钙，无现象发生。

④溶液经酸化后加入高锰酸钾，紫色褪去，再加入硝酸钡，产生白色沉淀。

⑤加入硝酸铜，无沉淀。

1.①、②、③的目的是为了检出什么离子？试分别写出欲检出离子的化学式。

2.写出④发生的反应的离子方程式。

3.⑤的欲测物质是什么？写出欲测物质与加入试剂的离子方程式。

4.以上测试结果表明A可能是什么物质？写出A的化学式。

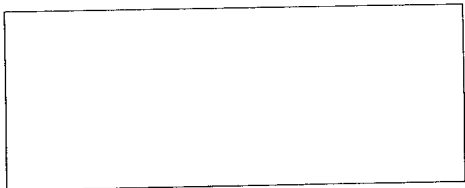
5.称取7.190g A溶于水稀释至250.0cm^3。取25.00cm^3溶液加入HNO_3和足量的$AgNO_3$，使沉淀完全，沉淀经洗涤、干燥后称重，为1.452g。写出A的化学式。

6.写出A与水的反应的方程式。若你未在回答以上问题时得到A的化学式，请用SO_2ClF代替A。

第九题

1.柠檬酸亦称"枸橼酸"，学名"2－羟基－1,2,3－丙烷三羧酸"。广泛用于食品、印染与塑料等工业。其铁铵盐是治疗贫血药物和晒图的感光剂，其镁盐用作温和泻药，其酯可作为增塑剂。

(1)画出柠檬酸的结构简式是________。

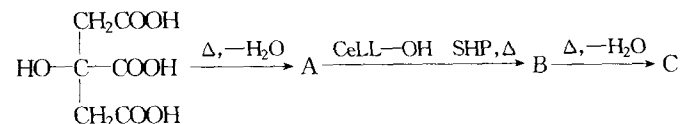


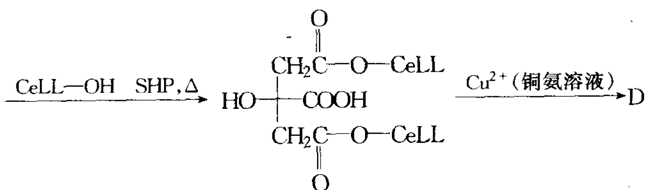
(2)柠檬酸铁铵是复盐,没有固定组成,写出当柠檬酸铁和柠檬酸铵以等物质的量组成时的化学式________。

(3)柠檬酸在硫酸作用下,可得到 $C_6H_6O_6$,写出三种可能产物的结构简式。

(4)柠檬酸的一种酯 $C_{20}H_{34}O_8$ 是广泛使用的塑料增塑剂,在酸性条件下能够生成除得到柠檬酸外,还得到一种酸和一种醇,写出水解反应方程式。

2. 消臭抗菌纤维素是近年来发展起来的一种新型高分子材料。它对 H_2S、NH_3、$(CH_3)_3N$ 的消具率分别达到 100%,92.1%,80.4%;对金色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌的抑菌率分别为 79.4%,93.6%和 82.5%。它的制备方法是:先将纤维素(用 Cell—OH 表示)用有机多元酸如柠檬酸在次磷酸钠(SHP)存在下进行修饰,然后在银氨溶液中处理,Cu^{2+} 与氧原子四配位,生成较稳定的铜螯合纤维素:

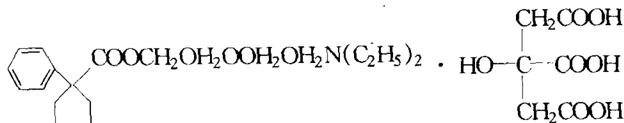




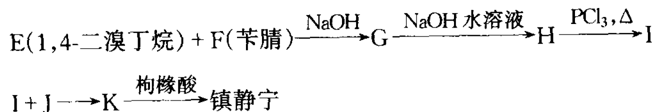
D 为 $Cu[C_6H_5O_7(Cell)_2]_2$(消臭抗菌纤维素)

请写出 A、B、C、D 结构(简)式。

3. 镇静宁是一种镇咳药,其结构简式如下图所示:



其合成路线如下:



写出 E~K 结构简式。

第十题

1. 从定性的角度来说,"熵"是一种无序性或混乱度的量度。高度无序的物质

具有高的熵值,低熵值总是和井然有序的物质联系在一起的。试判断下列过程熵值的变化情况(增大,还是减小?)

①结晶________,②气化________,③水电解生成氢气和氧气________

2.超分子体系和其他化学体系一样,由分子形成稳定超分子的因素,在不做有用功(如光、电……)时,可从热力学自由焓的降低($\Delta G<0$)来理解:$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 中 ΔH 是焓变,代表降低体系的能量因素;ΔS 是体系熵增的因素。

(1)分子聚集在一起,依靠分子间的相互作用使体系的能量降低。那么静电作用、氢键等作用使超分子体系 ΔG __________(变小,变大,不变)

(2)疏水效应既包括能量因素也包括熵因素,从能量因素看,溶液中疏水基团或油滴互相聚集,将__________(增加,降低)溶液中水分子间的氢键数量,使体系能量__________(降低,升高)。

疏水空腔效应指疏水空腔所呈现的疏水效应,在疏水空腔中,水分子相对有序地通过氢键聚集在一起,当有疏水的客体分子存在时,客体分子会自发地进入空腔,而排挤出水分子,所以这是熵__________(增,减)反应。

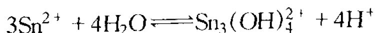
第十一题

锡、铅都是组成青铜的重要成分,也是人类较早利用的金属之一。锡是柔软的银白色金属,熔点231℃。在自然界很少有游离状态的锡存在,它主要的矿石是分布在花岗岩上层的锡石(SnO_2)。人们在实践中发现,锡也具有良好的延展性,可以展成极薄的薄片,而且在常温下,锡还不易被氧化,由于这些性能,所以有时锡被用来包裹器具。埃及、印度人很早就用锡来镀铜器,在我国,也曾从殷墟出土过数具虎面铜盔,其中有一具很完整,内部的红铜尚好,外面镀了一层很厚的锡。镀层精美,至今光耀如新,这说明当时的人们已认识到铜外镀锡,不仅美观,还可防腐蚀,并且已掌握了镀锡的技术。

1.Sn和盐酸、硫酸的反应类似与铁,请写出锡分别溶于浓盐酸、浓硫酸(加热)的反应方程式,但和浓硝酸反应却生成氧化物。

2.SnO_2用途广泛,为非整比化合物,可用于制造半导体气敏元件,用以检测H_2、CO、CH_4等有毒、爆炸气体;SnO_2大量用于陶瓷工业,作釉料,搪瓷不透明剂;SnO_2薄膜可制成电极,电发光设备、绝热玻璃。SnO_2不溶于水,难于溶于酸、碱。与NaOH或Na_2CO_3和S共熔,生成可溶性盐。后一个反应过程中还有CO_2放出。请写出两个化学方程式。

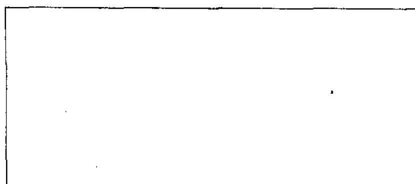
3.在控制条件下,亚锡盐水溶液的水解的其中一个步骤按下列反应式进行:



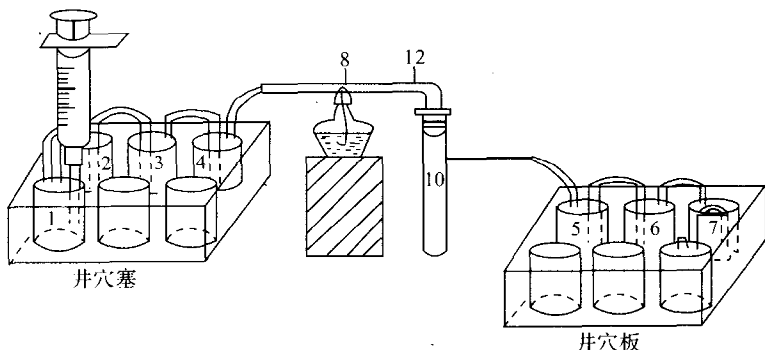
$$3Sn^{2+}+4H_2O \rightleftharpoons Sn_3(OH)_4^{2+}+4H^+$$

$Sn_3(OH)_4^{2+}$离子的结构是Sn之间以—O—连接,具有环状对称结构,请画出

其结构式：



4. 四氯化锡的制备是无机化学的一个典型实验，由于四氯化锡极易水解，因此要求在无水条件下操作；加之用到 Cl_2 为原料，必须注意防止泄漏和三废处理。在常规实验中试剂用量大需在通风橱中操作。下面是一个采用带导气管的井穴塞与六孔井穴板配套组成氯气制备与净化的微型装置作为干燥氯气发生装置，使 $SnCl_4$ 制备的微型实验大为简化产率与纯度均较高，且没有氯气泄漏，无需通风橱即可进行实验，并且整个实验时间只需 40min，对反应废物摸索了实验后处理方法体现了绿色化学实验的要求。



(1)四氯化锡水解化学方程式________________________

(2)1 号井穴孔盛放____________

(3)把吸有 1.5mL 浓盐酸的注射器缓缓下推，慢慢滴入浓盐酸，保持有连续平缓的气流产生，约需 1min 后加热 Sn 粒，为什么要 1min 后加热 Sn 粒？，

(4)3 号井穴孔盛放________________，4 号井穴孔盛放________________，6 号井穴孔盛放________________，8 号井穴孔盛放__________________

(5)2、5、7 井穴孔都是空的，请问它们的作用是________________________

(6)制备反应完毕后取下具支试管和玻管立刻把与 4＃井穴孔相连的导管连接 B 板 5＃井穴，同时把盛有______________的注射器换下盛浓 HCl 的注射器。

化学竞赛模拟试题三

第一题

完成下列化学反应方程式。

1. 汞与次氯酸(物质的量比为 1:1)发生反应,得到 2 种反应产物,其一是水。该反应的方程式为________________________________。

2. 将 1mol Pb_3O_4加入到足量的 HNO_3溶液里充分反应,经测定只有 2/3 的铅进入溶液,NO_3^- 不减少,请写出反应的化学方程式________________________。

3. 某学生在做化学实验时不慎被双氧水烧伤,皮肤颜色变白,疼痛难忍。教师用少量稀高锰酸钾溶液给他涂抹在烧伤处,结果有黑色固体生成,疼痛感觉迅即消失。用水清洗后,皮肤颜色复原。写出有关反应的化学方程式。____。

4. 检查水中 HCN 的方法是:向被怀疑有 HCN 的溶液中加适量 KOH、$FeSO_4$ 及 $FeCl_3$. 若有 HCN,则产生蓝色沉淀,试写出有关方程式。____。

5. 磷酸氢二钠溶液中加入 $AgNO_3$溶液后有黄色沉淀生成,且原溶液 pH 值有明显下降,写出反应方程式:____________________________________

该黄色沉淀能溶于氨水,写出反应方程式:____________________________

第二题

1. 5mLAg^+浓度为 0.1mol/L 的溶液与等物质的量碱金属盐反应,待卤化物沉淀后,在 200W 灯泡下烘干,得到沉淀 1.29×10^{-2}g,则沉淀为____________(写出化学式)。

2. 已知 $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-CH_3$ 命名为丙硫酮,则 $CH_3CH_2CH_2SH$ 命名为________;已知 $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-SH$ 命名为乙硫羟酸,则 $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-OH$ 命名为____________。

3. 唇膏的主要原料是油(蓖麻油)、脂(羊毛脂)和蜡(蜂蜡)。蜂蜡可以提高唇膏的硬度;羊毛脂作为色素的溶剂,可以提高色素的分散度;蓖麻油赋予唇膏粘度,增强对嘴唇的着色性。一种新的用曙红酸色素制做的变色唇膏,其 pH 值为 3,擦用前呈浅咖啡色,擦在嘴唇上即变成红色。发生这种颜色变化的原因是____

4. F^- 对人体的危害是很严重的。人体中若含有过多的 F^-,F^- 会与人体内

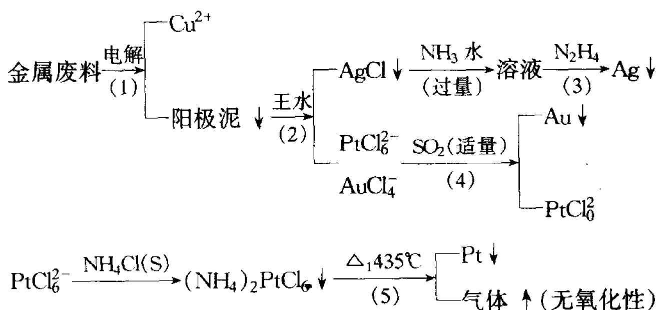
一种重要的金属阳离子形成难溶物，而带给人体严重的伤害与痛苦。

请提出一种除去污水中过量的 F^- 的方案，并说明原理：________________

____。

第三题

从含金、银、铜、铂的金属废料中提取金、银、铂的一种工艺如下图所示：



1. 电解时，以纯铜为阴极，金属废料为阳极，$CuSO_4$ 溶液作为电解液，说明为何铜能够与金、银、铂分离？

2. 写出阳极泥用王水(一体积浓 HNO_3 与三体积浓盐酸的混合物)处理的化学反应方程式。

3. 写出图中(3)示步骤的离子反应方程式。

4. 写出图中(4)示步骤的离子反应方程式。

5. $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀加热到 435℃，只留下金属铂，写出此步的化学反应方程式。

第四题

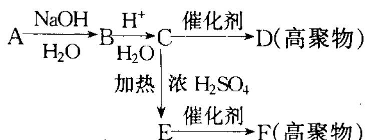
化合物 A 的分子量为 198.5，当与 1mol Cl_2 反应时，在铁粉催化下进行可得两种产物，而在光照下进行时，却只得一种产物。A 与 $AgNO_3$ 反应能迅速生成沉淀，与 $NaHCO_3$ 反应则有气体放出。已知 $-\overset{|}{C}=C-CH_2-X$ 或 $C_6H_5-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X$ 型卤代烃极易与 $AgNO_3$ 溶液反应生成 AgX 沉淀。A 经下列反应逐步生成 B→F。

1. 写出下列物质的结构简式 A ________________，D ________________，F ________________。

2. 写出 C→E 的化学方程式________________________________

________________。

该反应为________________反应(填反应类型)



第五题

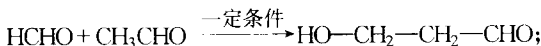
A的单质和B的单质在加热下激烈反应得到化合物X。X的蒸气密度是同温度下空气密度的5.9倍。X遇过量的水激烈反应,反应完全后的混会物加热蒸干,得一难溶物。后者在空气中经1000℃以上高温灼烧,得到化合物Y。Y的一种晶体的晶胞可与金刚石晶胞类比,A原子的位置相当于碳原子在金刚石晶胞中的位置,但Y晶胞中A原子并不直接相连而是通过E原子相连。X与过量氨反应完全后得到含A的化合物Z。Z在无氧条件下经高温灼烧得化合物G,G是一种新型固体材料。

1. 写出X、Y、Z、G的化学式:X ________ Y ________ Z ________ G ________

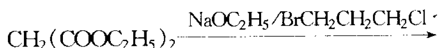
2. 你预计G有什么用途?用一两句话说明理由。

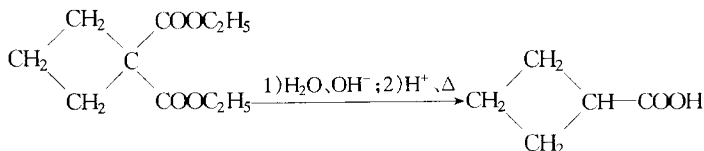
第六题

已知:①乙醛甲基上的氢原子都是α氢原子,活性较大,都可以与甲醛中的醛基发生加成反应,如

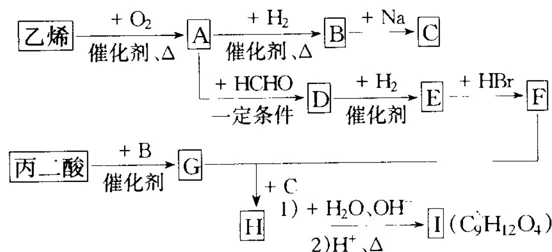


②





现由乙烯和丙二酸等物质合成I,合成路线如下:



请回答下列问题：

1. 写出下列物质的结构简式：

E ________________；H ________________________________；

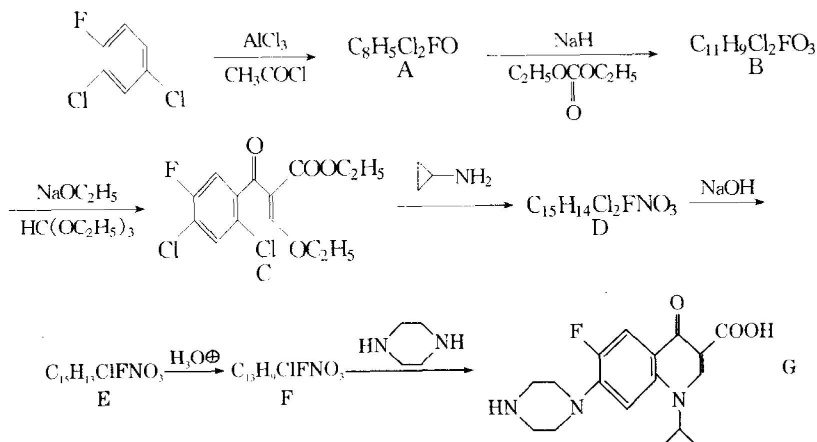
I ________________________________。

2. 写出 A→D 化学方程式：________________________________

____。

第七题

环丙沙星(G)是一种新型的广谱抗菌药物，其工艺合成路线如下：



1. 画出 A、B、D、E、F 的结构式.

2. 为何由 A 转化为 B 需使用强碱 NaH 而由 B 转化为 C 的反应使用 $NaOC_2H_5$ 即可？

3. 由 C 转化为 D 是一步反应还是两步反应？简要说明之。

第八题

铬是一种典型的过渡元素，它能形成许多色彩鲜艳的化合物，并呈现出不同的氧化态。

1. 将一种铬(Ⅲ)盐溶于水，加入过量 NaOH 溶液，得到一种绿色溶液 A，在 A 溶液中添加 H_2O_2，得到黄色的 B 溶液，再酸化，又得到橙色的 C 溶液。写出反应方程式。

2. 固体 $CrCl_3·6H_2O$ 溶于水可能有几种不同组成的配离子。今用以下离子交换实验，测定属于哪种组成的配离子。实验将含 0.219g $CrCl_3·6H_2O$ 的溶液通过 H—离子交换树脂，交换出来的酸用 0.125mol/L 的 NaOH 溶液滴定，用去 NaOH

溶液6.57mL。已知配离子呈八面体结构,试确定该配离子,并画出它的所有可能结构式。

第九题

将15.68L(标况)的氯气通入70℃、500mL氢氧化钠溶液中,发生了两个自身氧化还原反应,其氧化产物为次氯酸钠和氯酸钠.若吸取此溶液25mL稀释到250mL。再吸取此稀释液25mL用稀硫酸酸化后,加入过量碘化钾溶液充分反应,此时只有次氯酸钠氧化碘化钾。用浓度为0.20mol/L的硫代硫酸钠滴定析出的碘:$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$,消耗硫代硫酸钠溶液5.0mL恰好到终点。将滴定后的溶液用盐酸调至强酸性,此时氯酸钠亦能氧化碘化钾,析出的碘用上述硫代硫酸钠溶液再滴定到终点,需要硫代硫酸钠溶液30.0mL。

1.计算反应后溶液中次氯酸钠和氯酸钠的物质的量之比。

2.写出符合上述条件的总反应方程式(即氯气通入氢氧化钠溶液中)。

3.氢氧化钠溶液的体积在通入氯气前后的变化可忽略不计,计算通入氯气反应后各生成物溶液的物质的量浓度:$c(NaClO)$ = ______________,$c(NaClO_3)$ = ______________,$c(NaCl)$ = ______________。

化学竞赛模拟试题四

第一题

称取试样 0.5000g 溶于水后，加入 NaOH 至碱性。加入过量 0.02000F $KMnO_4$标准溶液 25.00cm^3氧化 S^{2-} 为 SO_4^{2-}，此时 $KMnO_4$被还原为 MnO_2，过滤除去。然后将滤液酸化，加入过量 KI，再用 0.1000$mol \cdot dm^{-3}$ $Na_2S_2O_3$标准溶液滴定析出的 I_2，消耗 $Na_2S_2O_3$标准溶液 7.50cm^3。写出有关的化学反应方程式，列式计算试样中 Na_2S 的百分含量。（Na:23 S:32）

第二题

现代工业生产中为除去杂质铁，常加入氧化剂到含 Fe^{2+} 的硫酸盐溶液中使 Fe^{2+} 全部转化为 Fe^{3+}，当 pH=1.6～1.8，温度为 358～368K 时 Fe^{3+} 水解，水解产物能与某些离子生成浅黄色的复盐晶体，俗称黄铁矾 $M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$。

（1）使用何种氧化剂使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，又不引进杂质。以反应方程式表示之。

（2）以 $Fe_2(SO_4)_3$为例，写出铁盐逐步水解成黄铁矾（钠盐）的化学反应方程式。

（3）铁能呈高价态，将 Fe_2O_3，KNO_3和 KOH 混合并加热共融，可得紫红色高价态铁盐，写出反应方程式。

（4）高价态铁盐溶液酸化时会放出气体，写出反应方程式。

第三题

某生化实验室有一 pH 为 7.50 的动脉血样品 20.00ml。

（1）若在 298K，101kPa 环境下酸化此样品，能释放出 12.2ml 的 CO_2，求血液中（$CO_2 + H_2CO_3$）和 HCO_3的浓度

（2）已知在 101kPa 的气压下，被 CO_2饱和的动脉血液中含 0.031mol（CO_2 + H_2CO_3），则上述动脉血液上方 CO_2的分压是多少？（H_2CO_3：$K_{a_1} = 4.30 \times 10^{-7}$，$K_{a_2} = 5.60 \times 10^{-12}$，）

第四题

蛋白质是动植物和微生物细胞中最重要的有机物质之一，蛋白质是由氨基酸构成的，氨基酸彼此以肽键结合成肽链，再由一条或多条肽链按特殊方式组成蛋白质分子。肽键是由一个氨基酸氨基与另一个氨基酸的羧基缩合失去一分子水而形成的。氨基酸，肽和蛋白质均可与金属离子形成配合物。肽与金属离子配位时一般以肽分子中的 O 或 N 原子作为配位原子。

（1）写出氨基乙酸（gly）缩合成肽的反应式。

（2）指出由两个 gly 缩合成的二肽（gly-gly）作配体与铜（II）配位生成[Cu(gly-

gly)$_2$·$2H_2O$的键合情况。

第五题

298.2K时，将1mol $H_2(g)$放入10mol$O_2(g)$中充分燃烧。已知$H_2(g)$、$O_2(g)$和$H_2O(g)$的等压热容$C_{p,m}$分别为27.20、27.20和33.60$J.K^{-1}.mol^{-1}$(均可视为常数)，在298.2K时，$H_2(g)$、$O_2(g)$和$H_2O(l)$的S_m分别为：130.6、205.0、69.94$J·K^{-1}·mol^{-1}$；$H_2O(g)$的生成热为$-241.8kJ·mol^{-1}$，水的汽化热为44.0$kJ·mol^{-1}$求：

(1)该反应在298.2K时的Δ_rH_m；Δ_rS_m；

(2)该反应在298.2K时的Δ_rG_m和K_a

(3)该反应在498.2K时的Δ_rH_m；

(4)若反应在绝热恒压的容器中(容器上方为理想的绝热活塞)进行，计算容器内的最高温度；体系的Δ_rS_m是大于零、等于零、还是小于零？为什么？

第六题

世界卫生组织规定，汞蒸气在1.000 m^3空气中最高允许含量为1.000×10^{-5}g。

(1)303.2 K，在空气中的Hg(l)与其蒸气呈平衡，求算空气中Hg的含量是否超过所规定的最高允许含量；

(2)学生由于使用汞时违反操作规程，将汞撒在桌面及地面上，为此将过量的硫黄粉(正交硫)用来清除残留的Hg(l)，设反应为：Hg(l) + S(正交) = HgS(s)

请从热力学角度论证能否清除尽？有人怀疑，在298.2 K、p = 101.3 kPa时，单纯利用上述反应不能完全将汞清除掉，理由是化学反应总归要达到平衡。

这种看法对吗？说明你答案的热力学依据。已知：已知汞的摩尔质量$M(Hg) = 0.2006\ kg·mol^{-1}$，

$\Delta_fH_{m,Hg(g)} = 60.67kJ·mol^{-1}$，Hg(l)的蒸气压(298 K)为0.1600 Pa，蒸气中汞为单原子Hg，且设Hg(g)为理想气体，298.2K时之热力学数据为

物质及相态	$\Delta_fH_m/(kJ·mol^{-1})$	$S_m/(J·K^{-1}·mol^{-1})$
Hg(l)	0	76.02
S(正交)	0	31.80
HgS(s)	-58.16	82.40

(提示：在P下，当参加反应的各物质分别为纯固体或纯液体时，反应的Δ_rG_m即是Δ_rG_m)。

第七题

(1)应用电化学方法判断298.2K金属银插在碱性溶液中时空气中的氧能否氧化金属银，若在溶液中加入大量的CN^-，结果怎样？

(设$a^2_{Ag(CN)_2^-}a^2_{OH^-} < a^4_{CN^-}$)。已知 298.2K 时$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Ag(s) + 2CN^-$，$\psi = -0.3100$ V。$\psi_{O_2/OH} = 0.40100$V，$\psi_{Ag+AgO/OH} = 0.3440$V。

(2)估 AgO 的分解温度(当 $p_{O_2} = p$ 即环境压力时的温度为分解温度)。已知 $\Delta_f H_m(Ag_2O) = -31.05 kJ.mol^{-1}$，电池 $Ag|Ag_2O|OH^-(a)|O_2(p)(Pt)$的$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -3.44 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$

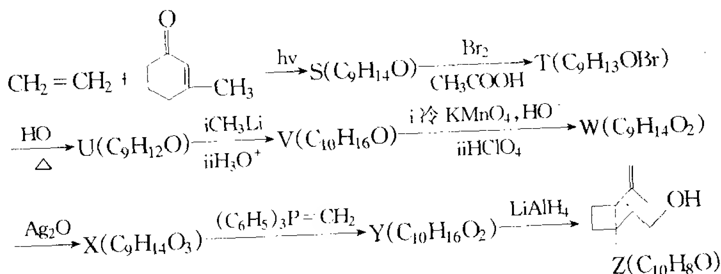
第八题

化合物 $A(C_8H_{16})$催化氢化得正辛烷，若用 3-氯过氧化苯甲酸氧化得 B，B 酸性水解得 $C(C_8H_{18}O_2)$，C 能拆分为对映体；A 若用冷稀 $KMnO_4$水溶液处理则得到和 C 互为异构体的 D，但 D 不能被拆分；B 与 $LiAlH_4$反应后用水处理和 A 与 B_2H_6反应后用 H_2O_2—HO^- 处理都得到外消旋的化合物 E，请把 A、B、C、D、E 的结构和名称写在下列方格中。

A 结构 名称	B 结构 名称	C 结构 名称
D 结构 名称	E 结构 名称	

第九题

把下列反应式中 S~Y 的结构式写在相应的方格中：



S	T	U	V
W	X	Y	

第十题

海南岛沉香中含有很多可以用作香料的分子，分离和鉴定它们的结构是发展香料工业的一项重要任务。最近从其低沸点组分中分离出一种化合物 X，定量元素分析显示 X 含 74.2% C、7.9% H 和 17.9% O，质谱显示 X 的分子量为 178；X 既不溶于水，也不溶于稀酸、稀碱，但可以溶于乙醚、丙酮、乙醇等有机溶剂；X 对 2,4－二硝基苯肼和 $I_2/NaOH$ 试剂均呈阳性反应；用酸性 $KMnO_4$ 氧化 X 可以得到化合物 A($C_8H_8O_3$)，A 溶于 NaOH 水溶液，A 与浓 HI 反应生成水杨酸的异构体 B，B 能与 Br_2 水反应生成沉淀并释出 HBr，1 mol B 与 Br_2 水反应生成的 HBr 可以消耗 2 mol NaOH。

(1)写出 X 的分子式：

X 的分子式	不饱和度 Ω＝

(2)写出 X 结构式和名称：

X 的结构式：

X 的 IUPAC 名称：

(3)写出题目中涉及的反应式：

化学竞赛模拟题五

第一题

保险粉是$Na_2S_2O_4$的工业名称，甲酸法生产的主要步骤是把 NaOH 溶于甲醇和水的混合溶剂中，加入甲酸，再通入SO_2气体。

(1)$Na_2S_2O_4$的化学名称。

(2)写出甲酸法生产保险粉的化学反应方程式。甲醇起什么作用?

(3)保险粉的电子式，空间构型及其中的化学键。

(4)$Na_2S_2O_4$的水溶液极不稳定，容易发生歧化反应，写出歧化反应的离子方程式。

(5)用钠汞齐在无氧条件下和干燥的二氧化硫一起振荡，也可以得到$Na_2S_2O_4$。写出钠汞齐法生产保险粉的化学反应方程式。为什么不用金属钠?

第二题

在合成某些铬的配合物时进行以下反应：

(1)新制备的$CrBr_2$与已溶于稀溶液中的 2,2－联吡啶($C_{12}H_8N_2$可简写为 dipy)反应，生成黑色结晶 A。(C:12.01;H:1.008;N:14)

(2)A 中加入 5%$HClO_4$在空气中摇动生成黄色晶状沉淀 B。

(3)惰性氛围中，将 A 溶解在无空气的并含有过量NH_4ClO_4的蒸馏水中，加入镁粉，反应，生成深蓝色化合物 C。

对 A,B,C 进行元素分析和磁性测量，结果如下：

化合物	质量% N	Br	Cl	Cr	ClO_4^-	μ(B.M)
A	11.17	21.14		6.91		3.27
B	10.27		12.99	6.35		3.76
C	13.56			8.39	16.04	2.05

根据上述数据推出化合物 A,B,C 的结构式。中心原子的未成对电子数目。中心原子的杂化轨道类型。为什么原料要用新制备的$CrBr_2$?

第三题

浓度为 0.080mol/L $AgNO_3$和 0.080mol/L 的 HOCN 等体积混合，计算溶液中游离的银离子浓度(已知 HOCN 的 $K_a = 3.5\times10^{-4}$;AgOCN 的 $K_{sp} = 2.3\times10^{-7}$

第四题

离子液体是完全由离子组成的液体，离子液体在 200℃ 时热稳定，离子液体对有机物表现出良好的溶解能力。氯铝酸盐离子液体是由 N,N-二烷基咪唑氯化



物(A)和 $AlCl_3$(B)制备而成，离子液体的酸碱性是由阴离子的本质决定的，反应中 B 的摩尔分数不同将导致 C 不同的酸碱性。（咪唑的结构式： N N ）试回答下列问题：

(1)写出 A 与 B 生成 C 的化学反应方程式；以酸碱电子理论的观点，此反应类型是什么？A、B、C 各属于哪一类物质？

(2)分别在什么情况下 C 表现为酸性、碱性、中性？

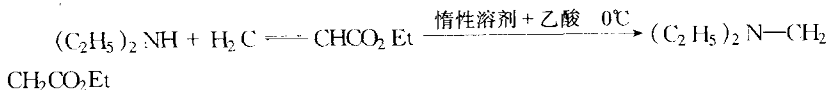
(3)写出中性、碱性条件下 C 的分子式及酸性条件下阴离子的结构式。

(4)C 的粘度与阴离子的结构直接有关，在碱性条件下，随 B 的减少 C 的粘度会随之增加，说出最主要的原因并图示之。

(5)试举出 B 在石油化工及离子液体在有机合成方面的用途各一个。

第五题

树形化合物是迷人的高度支链的树形高分子，使用 Michael 加成反应制备这种化合物，例如：



$$(C_2H_5)_2NH + H_2C{=}CHCO_2Et \xrightarrow{\text{惰性溶剂 + 乙酸}\quad 0℃} (C_2H_5)_2N{-}CH_2CH_2CO_2Et$$

一种树形化合物可以从下列反应过程获得：

(1)NH_3与过量的丙稀酰胺（$H_2C{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2$）完全反应，得到的产物会有______个酰胺基。

(2)接着将产物进行催化加氢还原，得到一个有______个氨基的分子。

(3)将(2)产物再用丙稀酰胺处理

(4)将(3)的产物催化加氢，得到一个______胺，这就是一个树状化合物的开始。（将你认为正确的数字填在横线上）

依次重复上述过程，最后得到一个表面有氨基簇的树状球形分子。

(a)写出(1)和(2)的反应方程式；

(b)写出(3)的产物及(4)步氢化产物的结构式

(c)五个循环后，树状分子末端有多少氨基

(d)五个循环后，每摩尔氨需要氢和丙稀酰胺多少摩尔。

(e)每一个循环，树形化合物直径增加 1nm，计算 5 个循环后树形化合物的体积。

(f)如何制备末端为—COONa 的树形分子？

(g)用什么化合物可以更容易的将酰胺还原为胺？

第六题

配合物 A 是临床批准使用的抗癌铂配合物之一，它有某些不同于顺铂和碳铂的特性。它是由四氯合铂酸钾与 B 的光学异构体作用，然后与草酸反应制得的，B 在其同分异构体中是最稳定的一种，B 无论从平面还是构象分析都有一对对映体，构象分析显示它的官能团都处于使 B 能量最低的状态，A 的元素分析实测值为：C 24.64　H 3.51　N 7.05　Pt 49.30。A 的主要红外光谱吸收(cm^{-1}) 3209，3160，3086，1699，1672，1662，1612，1380。(C 12.00，H 1.01，N 14.01，O 16.00，Pt 195.08)

(1)写出 B 的平面结构式，并命名(用 R.S 注明结构)

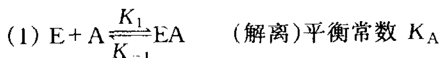
(2)写出配合物 A 的分子式及结构式

(3)A 在氯化钠中与 Cl^- 发生取代反应，在 Cl^- 大量存在时，反应对 A 是一级反应，已知在生理盐水中(25℃)，取代反应的一级反应速率常数为 3.6×10^{-4} min^{-1}，试问 1 小时后，A 损失多少？

(4)临床用药时，配制 A 的注射液或在 A 制剂中的配方中应注意什么？

第七题

酶催化反应在实际应用中有重要作用，对于底物 A、B 与酶 E 的催化反应可用方程式(1)～(5)表述：



(1) $E + A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} EA$　(解离)平衡常数 K_A



(2) $E + B \rightleftharpoons EB$　(解离)平衡常数 K_B



(3) $EB + A \rightleftharpoons EAB$　(解离)平衡常数 K_A'



(4) $EA + B \rightleftharpoons EAB$　(解离)平衡常数 K_B'



(5) $EAB \xrightarrow{K} P$(产物)　反应速率 $V = K[EAB]$

当速率常数小时，反应(5)基本不影响(1)～(4)的平衡，此时的速率速率方程可表示为(6)，其中 V_{max}是所有酶均被底物饱和(即所有酶均与 A、B 结合)时才能达到的最大反应速率

$$(6)\ V = \frac{V_{max}}{1 + K_A/[A] + K_B/[B] + K_A K_B'/[A][B]}$$

下面是源自酵母的 α-葡萄糖酶催化水解麦芽糖的反应：

(1)麦芽糖 + $H_2O \rightarrow$ α-葡萄糖　底物麦芽糖通常以 10^{-4}～10^{-1}mol/L 的浓度存在，水是溶剂，其浓度恒定在 55.6mol/L，此时[B]趋向无穷，(6)可被简化

(a)写出[B]→∞时(6)的简化式，并根据方程(1)～(5)推导出同样形式的速率方程(这时相当于只有一种底物的酶催化反应)

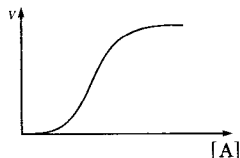
(b)当麦芽糖浓度[A]趋近 0 时，对(a)所得方程进一步简化，此时反应级数为

多少?

(c)当麦芽糖浓度[A]非常大时,(近似认为酶被底物完全饱和)对(a)所得方程进一步简化,此时反应级数为多少?

(d)常数 K_A可衡量酶与底物结合能力的强弱,分析结合力强时 K_A数值大还是小,并预测反应速率为多大时[A] = K_A?

(e)在 V - [A]图上标注出 V max和 K_A



第八题

光学活性化合物 A($C_{12}H_{20}$)催化氢化生成两个异构体 B 和 C($C_{12}H_{22}$),但臭氧化后还原水解仅生成光学活性化合物 D($C_6H_{10}O$),D 与羟胺反应生成 E($C_6H_{11}NO$),D 用 DCl/D_2O 处理 12 小时得到化合物 F,F 的分子量为 101,核磁共振谱显示 F 只有 1 个甲基。

(1)请把 A、B、C、D、E、F 的结构或构型式写在相应的方格中:

A	B and/or C	
D	E	F

(2)写出由 D 生成 F 的反应机理:

第九题

某有机物 A 分子式为 $C_{16}H_{18}O_{16}$,它是微电子工业用于制取光刻胶的原料,1mol A 经臭氧化分解后可得到苯甲醛 1mol、$C_2H_2O_2$(B)1mol、及 $C_7H_{10}O_7$1mol,而酸性条件下水解后,可得乙二醇 2mol 及 $C_{12}H_{10}O_4$(D)1mol,A 可与 Br_2在 CCl_4中发生反应吸收 2mol Br_2,和 HBr 反应得到 E,请推断

(1)写出 B、C、D 的结构简式。

(2)写出 A 和 HBr 反应的产物 E 的简式。

参考答案

第一部分　基础知识与基本理论

第一章　气体、液体和溶液的性质

1. $p(Cl_2)=51kPa$　$p(PCl_3)=51kPa$　$p(PCl_5)=11kPa$

2. 3169.7Pa

3. (1)无液体出现　298mL　(2)有液体出现 $p(H_2O)=47.3kPa$　$p(H_2)=52.7kPa$(3)全部液化

4. (1) $\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T(V_m(g)-V_m(l))}=\left[\frac{358\times84\times10^6}{353.75\times84\times\left(\frac{1}{0.0029}-\frac{1}{0.7199}\right)}\right]Pa\cdot K^{-1}$

$=2.95\times10^3Pa\cdot K^{-1}$

$\frac{dp}{dT}\approx\frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)}=\left[\frac{358\times10^6}{353.75\times\frac{1}{0.0029}}\right]Pa\cdot K^{-1}=2.93\times10^3Pa\cdot K^{-1}$

(2)由 $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

$\ln\frac{10^5}{101325}=\frac{358\times84}{8.314}\left(\frac{1}{373.75}-\frac{1}{T_2/K}\right)$

解得　$T_2=353.3K$

(3)将 $T_2=298K$, $T_1=353.75K$, $p_1=101325Pa$ 代入上式得　$p_2=1.50\times10^4Pa$

5. 因为 $p_{HCL}=K_X\cdot X_{HCL}$

所以 $K_X=P_{HCL}/X_{HCL}=1.013\times10^5Pa/0.0425=2.38\times10^4Pa$

又因为在 293K 时 $p_{C6H6}+p_{HCL}=1.013\times10_5Pa$

所以 $p^*_{C_6H_6}\cdot X_{C_6H_6}+K_X\cdot X_{HCL}=1.013\times10^5Pa$

$1\times10^4Pa\times[(100/78)/(m_{HCL}/36.5\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}+100/78mol)]+2.38\times10^6Pa\times[(m_{HCL}/36.5\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1})/(m_{HCL}/36.5\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}+100/78mol)]=1.013\times10^5Pa$

解得：$m_{HCL}=1.87\times10^{-3}kg$

6. 由拉乌尔定律得：$p_{CHCl_3}=p^*_{CHCl_3}\times X_{CHCl_3}=2.654\times10^4Pa\times0.5=1.327\times10^4Pa$

$p_{ccl_4}=p_{ccl_4}\cdot X_{ccl_4}=1.527\times10^4Pa\times0.5=7.635\times10^3Pa$

由分压定律得：$\frac{y_{CHCl_3}}{1.000-y_{CHCl_3}}=\frac{P_{CHCS_3}}{P_{CCS_4}}=1.327\times10^4/7.635\times10^3=1.734$

$y_{CHCl3}=0.635 \quad y_{CCl4}=0.365$

溶液的总蒸气压为两物质的分压和

$p_{总}=p_{CHCl3}+p_{ccl4}=1.327\times10^4Pa+7.635\times10^3Pa=2.091\times10^4Pa$

7.(1)双足 157.56MPa,单足 315.11MPa (2)单足时 250.74K

8.9:1

9.(1)

$C_B/molL^{-1}$	0.0118	0.0478	0.0981	0.156
$C_W/molL^{-1}$	0.00281	0.00566	0.00812	0.0102
C_B/C_W	4.20	8.44	12.1	15.3
C_B/C_{W2}	$1.49X10^3$	$1.49X10^3$	$1.49X10^3$	$1.50X10^3$

Q是双聚体。

(2)Q_2摩尔分数$=1.32X10^{-2}$;$\Delta T_f=0.861$;$T_f=4.54$℃



第二章 原子结构与元素周期律

1.(1)第七周期ⅡB,(2)金属元素,(3)+2价,(4)$^{70}_{30}Zn+^{208}_{82}Pb=^{277}_{112}M+^{1}_{0}n$。

2.七,0;固态;八,ⅥA。

3.(1)铅 Pb,钋 Po,氡 Rn;(2)$I_{114}<I_{116}<I_{118}$,比同族上一周期的元素电离能小;

(3)由于114号元素位于周期表的ⅣA,常见的价态应该是+2和+4,根据惰性电子对效应,在周期表同族下方,高价不稳定而低价稳定,因此114号元素+2价比+4价稳定;

(4)一般说来,质子数为偶数的元素较稳定,质子数为奇数的元素较不稳定。114、116、118号元素能人工合成出来,而113、115和117号元素却没有人工合成出来。

4.AC 5.A

6.38号:$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^2$,第五周期,ⅡA,锶;

52号:$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$,第五周期,ⅥA,碲;

63号:$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^75s^25p^66s^2$,第六周期,ⅢB,铕;

76号:$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^66s^2$,第六周期,Ⅷ,锇。

7.E 8.D 9.B 10.A 11.E 12.136pm 13.D 14.AB

第三章 化学键与分子结构

1.D

2.SO_3^{2-}:三角锥形,sp^3杂化; ICl_2^-:直线形,sp^3d杂化; ICl_4^-:平面正方形,sp^3d^2杂化;I_3^+:V形,sp^3杂化; I_3^-:直线形,sp^3d杂化;

3. 四面体，四面体，V 形，变形四面体，平面正方形，V 形，V 形，直线形，V 形，直线形，四面体，三角双锥，八面体，四方锥。

4. sp^3杂化，sp^3d 杂化，sp^2杂化，不等性 sp^3杂化，sp 杂化，不等性 sp^3杂化，sp^3d^2杂化。

5. (1) NO_3^- 是平面三角形结构，存在较稳定的 π_4^6，而 HNO_3结构的对称性和 π 键的强度都不如 NO_3^-。

(2) 因为 B 和 F 的半径相近，能形成的 π_4^6比 BCl_3，BBr_3要牢固得多，使 B 原子周围的电子云密度增大，接受电子的能力减弱，所以 BF_3的酸性特别得弱。同理，BCl_3弱于 BBr_3。

(3) 通过氢键形成二聚分子。

(4) CCl_4中的 C 原子价层上没有 d 轨道，它的配位数已经饱和，因而不能水解。

(5) 前者分子间氢键的断裂和形成过程吸收和放出的能量差别较大，以吸收能量为主，而后者不存在分子间氢键的断裂和形成过程。

(6) O_3是极性分子而 O_2是非极性分子。

6. (1) 根据相似相溶原理，淡黄色固体对应的结构式为：

```
      NH2
       |
  Cl—Pt—Cl
       |
      NH2
```

(2) 黄绿色固体的分子为极性分子。

7. (1) 三角锥形，sp^2，不等性；

(2) $CaSO_3 + 5PCl_5 = CaCl_2 + 2POCl_3 + SOCl_2$；

(3) $CH_3CH_2OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$；

(4) $MCln \cdot xH_2O + xSOCl_2 = MCln + xSO_2\uparrow + 2x\ HCl\uparrow$；

(5) 氯化亚砜与醇、水分子中的羟基作用，生成 SO_2和 HCl，反应中的其他产物都是气体而逸出，可在真空中蒸馏而赶掉；

(6) 液态 SO_2也能微弱电离：$2SO_2 \rightleftharpoons SO_2^+ + SO_3^{2-}$；在液态 SO_2中，$SOCl_2$和 Cs_2SO_3存在如下电离过程：$SOCl_2 = SO_2^+ + 2Cl^-$；$Cs_2SO_3 = 2Cs^+ + SO_3^{2-}$。两者混合使电离平衡向左移动生成 SO_2，$SOCl_2 + CsSO_3 = SO_2 + 2CsCl$。

8. (1) $[C_6F_5(XeF_2)]^+[BF_4]^-$

(2) 分子中有 C—Xe 键

(3) $XeF_4 + C_6F_5(BF_2) = [C_6F_5(XeF_2)]^+[BF_4]^-$

(4) $5[C_6F_5(XeF_2)]^+[BF_4]^- + 2I_2 = 4IF_5 + 5Xe + 5C_6F_5(BF_2)$

(5) IF_5的分子结构为四方锥体：

9. NX_3、PX_3分子中 N、P 采取 sp^3杂化。由于都存在一对孤对电子并且孤对电子

对成键电子对（IF_5：I 周围连接五个 F）的斥力大于成键电子对之间的斥力而呈现三角锥形结构。键角的大小与成键元素的电负性大小有关。N—H 键和 N—F 键的共用电子对分别偏向于 N 和 F，NF_3中的成键电子对之间的斥力相对于 NH_3小，所以键角减小。同理可以说明 PF_3比 PH_3的键角小。

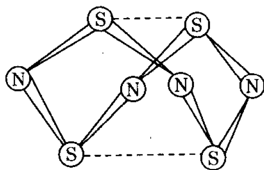
10. 分析 S 元素在第三周期第ⅥA 上，在化合物中一般形成两个键。N 元素在第二周期第 VA 上，在化合物中一般形成三个键。S_4N_4中 S∶N＝1∶1，要考虑 S、N 各形成几个键，如何成键。依题意 S、N 各形成两个单键，另外 N 还留下一个成单电子与一个孤电子对，这种想法是合理的。S_2Cl_2中 S 元素氧化数为 +1。如果认为 S_2Cl_2与 NH_3反应后的产物只有 S_4N_4和 NH_4Cl，则没有考虑氧化数升降，这不对。因为 S_4N_4的氧化数升高了 8，还原产物则只能为单质硫，于是可写出方程式。S_4N_4为笼状结构，把四个硫原子放置在一立方体互不相邻的顶点上形成一个四面体，则四个氮原子的位置就在该立方体中截面上，可作出该笼状结构图。答案如下：

(1) S_4N_4中 S 和 N 氧化数分别为 +2 和 −2。从表观上看认为是 +3 和 −3 也可。

(2) $6S_2Cl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + S + 12NH_4Cl$

(3) S_4N_4极不稳定，受热爆炸。如用 N_2为原料，需加热。

(4) 图



(5) 每个 N 原子提供 1 个电子，每个 S 原子提供 2 个电子，共(1×4＋2×4)＝12 个非定域电子。

(6) 因为 S_4N_4 具有 12 个非定域电子，电子跃迁的能量较低，在可见光区，因而显色。

(7) 四个 N—S—N 键角相等，四个 S—N—S 键角相等，N—S—N 键角和 S—N—S键角不相等。

第四章　晶体结构

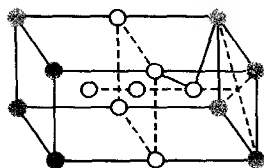
1. $Ti_{14}C_{13}$

2. (1)1；(2)

(3) Cl^-空间环境不同，可分为两类：体内的两个 Cl^- 为一类；棱边中点的 4 个 Cl^- 为另一类。前者距 NH_4^+ 较近(3.35×10^{-8}cm)，距 Hg^{2+} 也较近(2.41×10^{-8}cm)；后者距 NH_4^+ 3.97×10^{-8}cm，距 Hg^{2+} 2.96×10^{-8}cm。

(4)第一类 Cl^- 与邻近晶胞的 Cl^- 距离最短为 3.31×10^{-8}cm，第一类 Cl^- 与第二类 Cl^- 距离为 3.82×10^{-8}cm，第二类 Cl^- 与第二类 Cl^- 距离为 4.19×10^{-8}cm。

(5)6，压扁的八面体（如图所示）



3.(1)$n-1$　(2)$n+3$　(3)C_{80}，$C_{160}H_{320}$　(4)12，30。

4.(1)12，30　(2)60，30

5.$(M_3+M_5)/(N_A\cdot a^3)$，$4(M_3+M_1)/(N_A\cdot b^3)$，$4(M_3+M_1)/(N_A\cdot c^3)$。

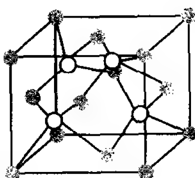
6.(1)$CaCu_5$　(2)18（Cu：4配位9个，3配位6个，平均3.6个）　(3)$6.45g\cdot cm^{-3}$

(4)Cu：126pm，Ca：168pm。

7.(1)$[MoO_6]^{6-}$　(2)$[Mo_6O_{19}]^{2-}$　(3)$[Mo_{10}O_{28}]^{4+}$　(4)$[Mo_7O_{24}]^{6-}$

8.(0，0，0)(2/3，1/3，1/2)

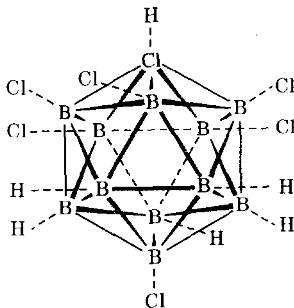
9.(1)有4Fe，4Cu，8S；化学式 $CuFeS_2$　(2)晶胞中化学和环境都相同的S原子2个，Fe原子2个，Cu原子2个；晶胞中含有两个结构单元；结构单元为 $Cu_2Fe_2S_4$　(3)晶胞为原晶胞的一半（如图所示），黑点代表 $Cu_{1/2}Fe_{1/2}$的统计原子，白点代表S原子，每个晶胞中4个化学和环境都相同的S原子　(4)S原子进行 A_1 型立方面心堆积，金属原子占据四面体空隙，占据分数为1/2　(5)Cu：+1，Fe：+3



10.(1)$NH_3+HCl=NH_4Cl$(2)

11.(1)C_{20}，$12\times5\div3=20$　(2)ⅣA或ⅣB

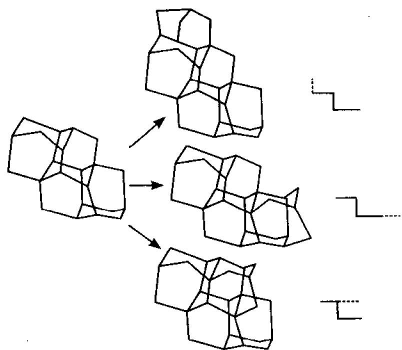
(3)M_8C_{12}(4)2，2，B，N，$C_{12}B_{24}N_{24}$ 比 C_{60} 更稳定。



12.(1)  $C_{10}H_{16}$

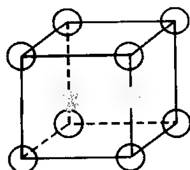
(2)是同系列。A、B、C、D在结构上具有相同的特征，在组成上总是相差一个($-C_4H_4$)级差，可以用一个通式来表示：$C_{4n+6}H_{4n+12}$，n=1，2，3，4…，符合同系列的定义（也可以用其他任何合理的表述，通式的写法也可以有多种，只要合理就可以。）

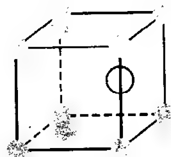
(3) $C_{26}H_{32}$。有异构体。A共有4个六元环，（全是椅式的）完全相等。D中的六元环可分为3组，互不相同，因此，$C_{26}H_{32}$应当有3种异构体。



13.(1)硼化镁的化学式为:MgB_2

(2)

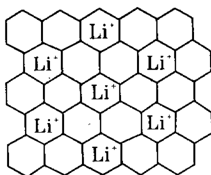




(注:任何能准确表达出 Mg:B=1:2 的晶胞都可能正确,但所取晶胞应满足晶胞是晶体微观空间基本平移单位的定义,例如晶胞的顶角应完全相等。)

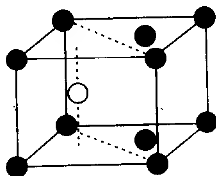
14.(1)4个 (2)(O,0,O),(0,0,1/2),(1/3.2/3,0).(2/3.1/3,1/2)

(3) $2.27 g\cdot cm^{-3}$ (4)



(5)离子键或静电作用

(6)LiC_2 晶胞

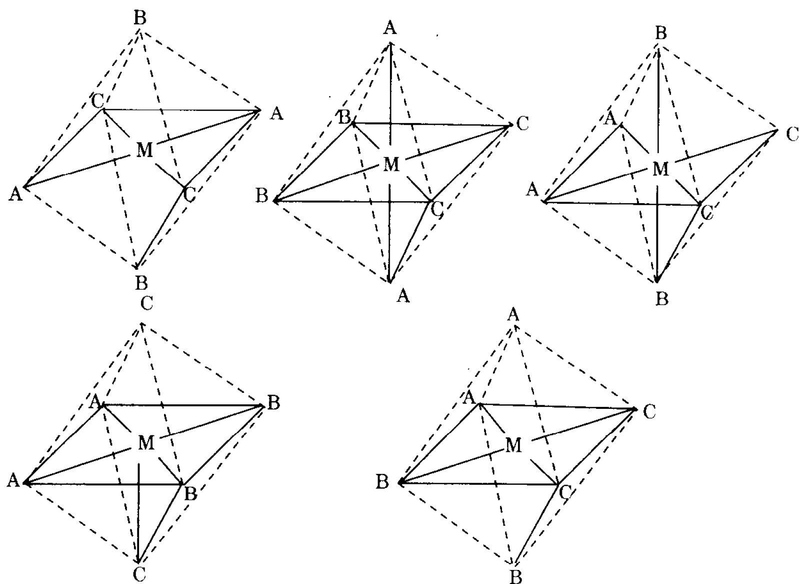


第五章　配合物结构

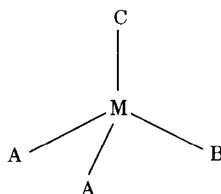
1.(1)五羰基合铁(0)　(2)六氯合铂(Ⅳ)酸　(3)六硝基合钴(Ⅲ)酸钠　(4)四硫氰根—S—·二氨合铬(Ⅲ)酸铵

2.(1)$[NiCl_2(H_2O)_4]$,(2)$[NiCl(H_2O)_3]Cl$,$Na[NiCl_3(H_2O)_3]$

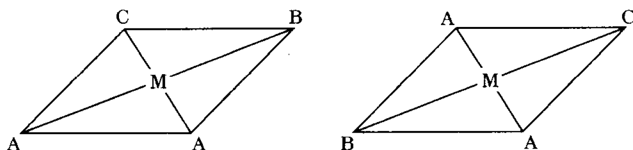
3.(1)5种



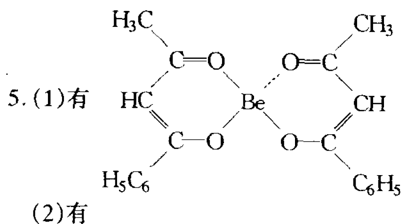
(2)1种



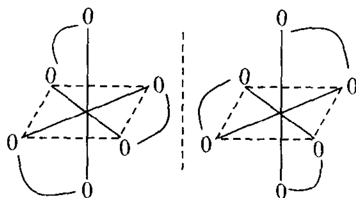
(3)2种



4.(1)6种,(2)10种

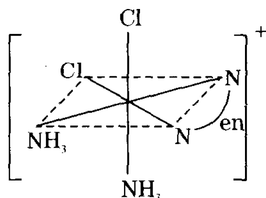
5.(1)有 

(2)有

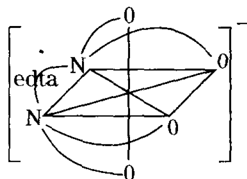


(3)无

(4)有



(5)有



6. d^2sp^3

7. $8e(Fe)+8e(4CO)=16e$,故结构中对每个 Fe 来说都应有 2 个 Fe—Fe 键:
$8e(Fe)+8e(4CO)+2e(2Fe-Fe)=18e$

注:不能预言是否桥键。

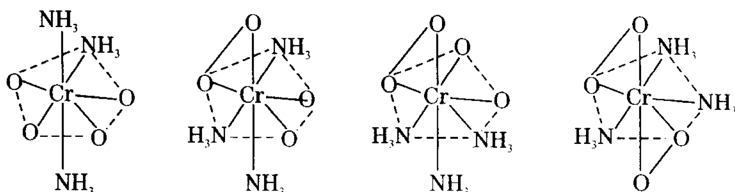
8. $6e(Fe^{2+})+8e(4CO)+2\times 6e(C_2H_5^-)=18e$

每个 $C_2H_5^-$ 提供 6 个电子去形成配价键,若按每提供一对电子为一个配价键,则每个 $C_2H_5^-$ 离子以 3 个配价键和 Fe^{2+} 结合,Fe^{2+} 的配位数等于 6,符合 Fe^{2+} 大多数配位化合物的配位数。

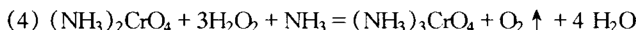
9. Co^{2+} 有 3d 的构型。现 $P>\Delta$,应取高自旋,其磁矩跟自由 Co^{2+} 相同(理论值 $3.87\mu_0$)

10. 例如,用 Ba^{2+} 沉淀 SO_4^{2-},用重量法测定溶液中自由 SO_4^{2-} 的量。

11. (1) $(NH_3)_3CrO_4$ 或 $Cr(NH_4)_3(O_2)_2$

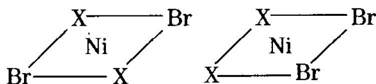


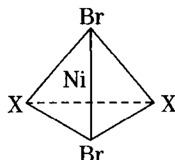
(2) +4　(3)氧化性



(4) $(NH_3)_2CrO_4 + 3H_2O_2 + NH_3 = (NH_3)_3CrO_4 + O_2\uparrow + 4\ H_2O$

12. (1)A:　　　　　　　　　　　　　　　　　B:





(2)曲线Ⅰ属于A,曲线Ⅱ属于B。

因为分裂能 $\Delta_{四面体} < \Delta_{平面四方形}$,四面体配合物的 d-d 跃迁所需要的最低能量比四方形配合物的 d-d 跃迁所需要的最低能量低。

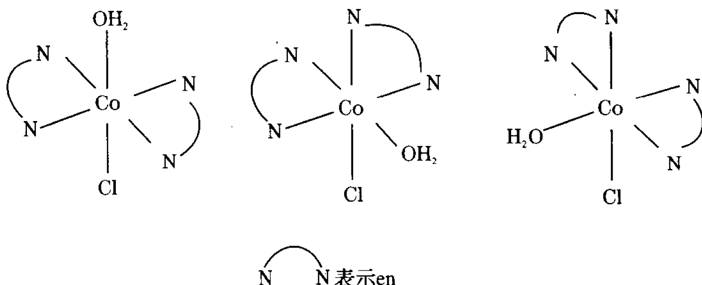
(3)A由510nm吸收峰判断,B由485nm和700nm吸收峰判断。

(4)在氯仿中少量B(顺磁质)发生重排变成A(抗磁质)。

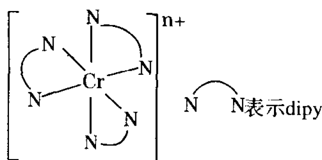
(5)A呈黑色(入射光全部被吸收)。

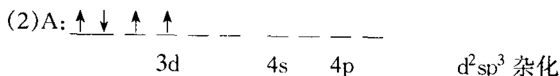
13. (1)配合物的结构为:$[CoCl(H_2O)(en)_2]Cl_2$

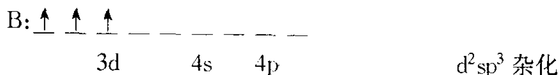
(2)可能存在的异构体:

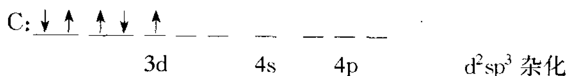


14. (1)A:$[Cr(dipy)_3]Br_2$;B:$[Cr(dipy)_3](ClO_4)_3$;C:$[Cr(dipy)_3]ClO_4$。配离子的结构式为:









(3)A: $\mu=\sqrt{2(2+2)}=2.83\approx3.27$

B: $\mu=\sqrt{3(3+2)}=3.87\approx3.76$

C: $\mu=\sqrt{1+(1+2)}=1.73\approx2.05$

第六章 化学热力学初步

1. 等温等压下，$\Delta H=Q_p=30808$ J

$W=p(外)\Delta V=pV(g)=RT=8.314\times(1273+80.1)=2937$ J

$\Delta U=Q-W=30808-2937=27871$ J

$\Delta S=\Delta H/T=30808/353.3=87.24$ J·K

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0$

2. 不能。因为，冰箱门打开，箱内与室内空气流通，使高低两个热源温度相等。致冷机工作，致冷机消耗的电功以及冰箱内冷却器（低温热源）吸的热都以热的形式放到室内（高温热源），当冰箱门打开时，室内空气又流入箱内，使室内气温升高。这样，总的效果是致冷机消耗电能转化为室内空气的内能，反使室内温度升高。因而使室内温度非但不降低反而升高。

1 克水的比热为 4.184 $J\cdot K^{-1}$，1 克水的凝固热为 339 $J\cdot g^{-1}$

$Q'=1000\times(4.184\times25+339)\times10=4436$ KJ

$\beta=T_1/(T_2-T_1)=273/25=10.92$ $\beta=Q'/W$℃

$W=Q'/10.92=4436/10.92=406.23$ KJ

$Q_2=W-Q'=4842$ KJ $\Delta T=4842/150=32$ K

$T_3=298+32=330$ K，房间温度变为 330K。

3. (1) 视 O_2 为理想气体，在等温变化时

$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$

$$Q_R = W_R = nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})\ln\frac{1}{6} = -4443\text{J}$$

$$\Delta F_T = -W_R = 4443\text{J}$$

$$\Delta G_T = \Delta F_T = 4443\text{J}$$

$$\Delta S_{体} = \frac{Q_R}{T_{体}} = -\frac{4443\text{J}}{298.2\text{K}} = -14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{体} = -\frac{Q_R}{T_{体}} = -14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{阴} = \Delta S_{体} + \Delta S_{体} = 0$$

(2)始终态同(1)，ΔU、ΔH、ΔG、ΔF、$\Delta S_{体}$、同上

$$Q = W = p\Delta V = p\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$-(6\times 101325\text{Pa})\left(\frac{1}{6\times 101325\text{Pa}} - \frac{1}{101325\text{Pa}}\right)\times(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})$$

$$= -12.40\text{kJ}$$

$$\Delta S_{体} = -\frac{Q}{T_{体}} = \frac{12400\text{J}}{298.2\text{K}} = 41.58\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{阴} = \Delta S_{体} + \Delta S_{体} = 26.68\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

4. 反应(4) =(2)×2 +(3)×2 -(1)

$$\Delta_f H^{\circ}_m = (-94.0)\times 2 + (-68.3)\times 2 - (-208) = -116.6\ \text{kcal/mol}$$

5. 解：(1)C(石墨)→C(金刚石)

$$\Delta_{trs}H^{\theta}_m = \Delta_c H^{\theta}_m(石) - \Delta_c H^{\theta}_m(金)$$

$$= (-393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-395.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1.890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{trs}G^{\theta}_m = \Delta_{trs}H^{0}_m - T\Delta_{trs}S^{\circ}_m$$

$$= (1.890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (298.15\text{K})[(2.45 - 5.71)\times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$$

$$= 2.862\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2)在 298.2K、p°下，$\Delta_{trs}G^{\theta}_m > 0$，说明再此条件下反应不能右向进行，即石墨不能变为金刚石，故此时石墨稳定。

(3)加压有利于反应朝着体积缩小的方向进行。金刚石的密度比石墨大，单位质量的体积比石墨小，所以增加压力有可能使石墨变为金刚石。

$$\left(\frac{a\Delta G}{aP}_{r}\right) = \Delta V$$

$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} d\Delta G = \int_1^2 \Delta V dp$$

$$\Delta_{trs}G^{\theta}_{m}(2) = \Delta_{trs}G^{\theta}_{m}(1) + \Delta_{trs}V_{m}(p_2 - p_1)$$

$$= 2862\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + \left(\frac{0.012011\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{3513\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{0.012011\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{2260\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right) \times (p_2 - 101325\text{Pa})$$

欲使 $\Delta_{trs}G^{\theta\circ}{}_{m}(2)>0$,解上式得 $p_2>1.52\times10^9$Pa

需加压至 1.52×10^9Pa 时才能使石墨变为金刚石。

6.169 kPa　279K

7.常温下不反应,$T>1110.9$K 时开始反应

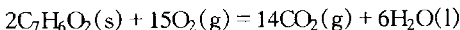


8.(2)(3)较好,可根据需要选用。

9.(1)74.7kJ/mol　(2)不会

10.此观点不正确

11.(1)摩尔比 C:H:O=7:6:2;$C_7H_6O_2$分子量 122



$2C_7H_6O_2(s) + 15O_2(g) = 14CO_2(g) + 6H_2O(l)$

(2)Q　4.919X10 ³mol;$q_v = -15.14$kJ;总热容 6730JK^{-1};水热容 2971JK^{-1};量热计热容 3759 JK^{-1}

(3)$\Delta n_g = -0.5$mol;$\Delta H^\circ = -3080$ kJ/mol;$\Delta H^\circ{}_f(Q) = -532$kJ/mol

第七章　化学平衡

1.4×(3)−2×(1)−2×(2)即得所求式,所以 $K_c = K_{c3}^4 / K_{c1}^2 \cdot K_{c2}^2 = 1.2\times10^6$

$Kp = Kc(RT)^{\Delta n} = 1.2\times10^6\times(0.083\times298)^{-3} = 79$

2.78.3%　$K_p = 1.6$　$K_c = 0.037$　$K_x = 1.6$

3.(1)向右　(2)向左　(3)向右　(4)向右　(5)无平衡,不存在移动

4.(1)吸热 $\Delta_rH^0_m = 1.8\times10^2$kJ/mol　(2)$\Delta_rG^0_m =$ 5.4kJ/mol　(3)$\Delta_rS^0_m = 1.9\times10^2$J/K·mol

5.(1)1.2×10^{-2}kPa　(2)465K

6.0.77mol

7.0.372mol

8.

	$PCl_5(g) \longrightarrow$	$PCl_3(g) +$	$Cl_2(g)$
反应前物质的量	n_0	0	0
平衡时物质的量	$n_0(1-\alpha)$	αn_0	αn_0

$\ln K^0 = -\Delta_rG^{0m}/RT = -4581.87/(8.14\times473.15) = -1.16475$

所以 $K^0 = 0.3120$

$$K^{\theta}=K_n\left(\frac{P/P^{\theta}}{\sum n_g}\right)^{\sum V_B}=\frac{a^2P/P^{\theta}}{1-a^2}$$

由上式可得　$\alpha=\{K^{\theta}/(K^{\theta}+p/p^{\theta})\}1/2=\{0.3120/(0.3120+2)\}1/2=0.3674$

9. 对于正辛烷的生成反应：$8C(s)+9H_2(g)\rightarrow C_8H_{18}(g)$

从题中条件可以求此反应的 $\Delta_r H_m^{\theta}$、$\Delta_r S_m^{\theta}$、即可求 $\Delta_r G_m^{\theta}$

(1)$\Delta_r H_m^{\theta}=8(-393.5)+9(-285.8)-(5512.4)=-207.8KJ/mol$

$\Delta_r S_m^{\theta}=463.71-9(130.59)-8\times 5.69=-757.12J/K\ mol$

$\Delta_r G_m^{\theta}=\Delta_r H_m^{\theta}-T\Delta_r S_m^{\theta}=17.8\ kJ/mol$

$\ln K^{\theta}=-\Delta_r G_m^{\theta}/RT$

$K^0=0.000754$

(2)因为 $\Delta rVm<0$,所以增加压力有利于正辛烷的生成

(3)因为 $\Delta_r H_m^{\theta}<0$,所以升高温度不利于正辛烷的生成

(4)若 $x(C_8H_{18})=0.1$　$x(H_2)=0.9$　$K^{\theta}=0.258$

$K^0>0.000754$ 所以正辛烷的摩尔分数达不到 0.1,若 $x(C_8H_{18})=0.5$ $x(H_2)=0.5$　　$p=499kPa$

10. (1) $N_2O_4(g)\ =\ 2NO_2(g)$

开始　1　　0

平衡　$1-\alpha$　　2α

α 为离解度，平衡时总物质的量为 $1+\alpha$

$K_p^{\theta}=p_{NO2}^2/(p^{\theta}\times p_{N2O4})=4\alpha^2/[p^{\theta}\times(1-\alpha^2)]$

当 $p=p^{\theta}$ 时，$k_p^{\theta}=4\alpha^2/(1-\alpha)^2=0.55$　$\alpha=0.193$

(2)同理，当 $p=0.5\times p^{\theta}$ 时，$k_p^{\theta}=2\alpha^2/(1-\alpha)^2=0.55$　$\alpha=268$

(3) 加入惰性气体 N_2后，平衡时总物质的量为 $2+\alpha$

$k_p^{\theta}=4\alpha^2p/[p^0\times(1-\alpha)(2+\alpha)]$ 当 $p=p^{\theta}$ 时，$k_p^{\theta}=4\alpha^2/[(1-\alpha)(2+\alpha)]=0.55$　$\alpha=0.255$

第八章　化学动力学初步

1. (1)0.12mol/L　(2)25 小时　(3)半衰期 277min

2. 据 $\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$ 可得平均活化能 $E_a=92.5\ kJ/mol$

据 $k=A\exp(-Ea/RT)A=5.26\times 10^{12}s^{-1}$

3. $E_c=E_a-\frac{1}{2}RT=105.5*10^3J\cdot mol^{-1}-\frac{1}{2}*8.314*600J\cdot mol^{-1}$

$= 103100 J \cdot mol^{-1}$

$$k(T) = 2\pi d^2 L\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}_{e} \frac{-B_C}{RT}$$

$$= 2 * 3.14 * (2.83 * 10^{-10} m)^2 * 6.022 * 10^{23} mol^{-1}$$

$$* \sqrt{\frac{8.314 * 600 J \cdot mol^{-1}}{3.14 * 65.5 * 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}}} e^{\frac{-103100 J \cdot mol^{-1}}{314 * 600 J \cdot mol^{-1}}}$$

$$= 5.0 * 10^{-2} m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$= 0.5 * 10^2 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

这计算结果与实验值符合得比较好。

4.(1)对 $HgCl_2$ 一级,对 $C_2O_4^{2-}$ 二级,总反应为三级

(2)$7.6\times10^{-3} mol^{-2}\cdot L^{-6}\cdot s^{-1}$

(3)$7.4\times10^{-6} mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

5.已知基元反应 A ⟶ B 的 $\Delta_r H = 67 kJ/mol$　$Ea = 90 kJ/mol$

问:(1)B ⟶ A 的 $Ea' = ?$

(2)若在 0℃K,$k_1 = 1.1\times10^{-5} min^{-1}$,那么在 45℃时,$k_2 = ?$

答案:(1)23kJ/mol　(2)$3.0\times10^{-3} min^{-1}$

6.(1)6.25mol/L　(2)16.1kJ/mol

7.$v = k[H^+]^2[IO_{3^-}][I^-]$

8.$v = k[OH^-]^{-1}[OCl^-][I^-]$

9.(1)首先根据题给 r 和 $c(O_2)$ 的数据确定反应级数和速率常数 k

$r_1/r_2 = \{c_1(O_2)/c_2(O_2)\}^n$;$3.85\times10^3/1.67\times10^2$

$= (7.69\times10^6/3.33\times10^{-5})^n$;

$n = 1$

$r_2/r_3 = \{c_2(O_2)/c_3(O_2)\}^n$;$1.67\times10^2/0.100$

$= (3.33\times10^5/2.000\times10^{-}4)^n$;

$n = 1$

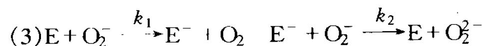
$\therefore r = kc(O_2)$

(2)$\therefore r = k[O_-^2]$,即 $k = r_1/[O_2^-]_1 = 3.85\times10^{-5}/7.69\times10^{-6} = 501\ s^{-1}$

$k = r_2/[O_2^-]_2 = 1.67\times10^{-2}/3.33\times10^{-5} = 502\ s^{-1}$

$k = r_3/[O_2^-]_3 = 0.1/2.00\times10^{-4} = 500 s^{-1}$

平均 $k = 501\ s^{-1}$



(3)$E + O_2^- \xrightarrow{k_1} E^- + O_2$　$E^- + O_2^- \xrightarrow{k_2} E + O_2^{2-}$

假设第一个基元反应是速控步骤，总反应的速率将由第 1 个基元反应的速率决定，则：$v = k_1 c(\text{E}) c(\text{O}_2)$

假设 SOD 的负离子 E 的浓度是几乎不变的（稳态近似），则 $c(\text{E}) = c_o(\text{E}) c(\text{E})$ 在反应过程中是一常数，故：$k_1 c(\text{E}) = k$，$v = kc(\text{O}_2)$ 与实验结果一致.

若假设第二个反应为速控步骤，最后的结果相同.

(4) $v = k_1 c(\text{E}) c(\text{O}^{-2}) = k_1 \{c_o(\text{E}) - c(\text{E}^-)\} c(\text{O}^{-2})$

$c(\text{E}^-)$ 的生成速率等于消耗速率，故有：

$k_1 c(\text{E}) c(\text{O}^{-2}) - k_2 c(\text{E}^-) c(\text{O}^{-2}) = k_1 \{c_o(\text{E}) - c(\text{E}^-)\} c(\text{O}^{-2}) - k_2 c(\text{E}^-) c(\text{O}^{-2})$

将 $k_2 = 2k_1$ 代入(2)式，则：

$k_1 c_o(\text{E}) c(\text{O}^{-2}) - k_1 c(\text{E}^-) c(\text{O}^{-2}) - 2k_1 c(\text{E}^-) c(\text{O}^-)$

$\therefore c(\text{E}^-) = 1/3 c(\text{E}_0)$

代入(1)式得：$r = 2/3 k_1 [c_o(\text{E}) c(\text{O}^{-2})]$

又知 $r = kc(\text{O}_2^-)$，

两式比较，$k = 2/3 k_1 c_o(\text{E})$

$k_1 = 3/2 k / c_o(\text{E}) = 3 \times 501 / 2 \times 0.400 \times 10^{-6} = 1.88 \times 10^9 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，

$k_2 = 3.76 \times 1^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

10. (1) 根据上述实验事实，设反应的实验速率方程为 $r = k[\text{A}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$，由于在缓冲溶液中反应，$[\text{H}^+]$ 为常数，故可简化上式为：

$r = k'[\text{A}]^\alpha, k' = k[\text{H}^+]^\alpha$

令 $\alpha = 1$，可得 $\ln\left(\dfrac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]}\right) = k't$，又 $[\text{A}]_0 \infty P\infty$，$[\text{A}] \infty P\infty - P$，且温度一定，$r$ 比例系数一定，可得

$\ln\{P_\infty / (P_\infty - \text{P})\} = k't$，

与实验事实相符，可见，$\alpha = 1$ 是对的；

又据准一级反应，可得 $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k'} = \dfrac{0.693}{k[\text{H}^+]^\beta}$

取对数，$\lg(t_{1/2}/\text{s}) = \text{kg}(0.693/k) - \beta \lg[\text{H}^+]$

$= \lg(0.693/k) + \beta \text{pH}$

已知 $\lg\left(\dfrac{t_{1/2}}{\text{s}}\right) \sim \text{pH}$ 直线斜率 $= -1$，故 $\beta = -1$，则有

$\lg(t_{1/2}/\text{s}) = \lg(0.693/k) - \text{pH}$

与实验事实相符，由此可得该反应实验速率方程为

$r=k[A][H^+]^{-1}$(2)由上述反应机理知：

$$r=k_2[I] \quad (1)$$

应用稳态近似，$\frac{d[I]}{dt}=k_1[A][OH^-]-k_{-1}[H_2O][I]-k_2[I]=0$

$$\therefore [I]=\frac{k_1[A][OH^-]}{k_2+k_{-1}[H_2O]} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得：

$$r=\frac{k_2k_1[A][OH^-]}{k_2+k_{-1}[H_2O]} \quad (3)$$

当 $k_{-1}[H_2O]\gg k_2$ 时，则

$$r=\frac{k_2k_1[A][OH^-]}{k_{-1}[H_2O]}$$

又 $K_w=[H^+][OH^-]/[H_2O]$ (4)

将(4)式代入(3)式，经整理得：

$$r=\frac{K_Wk_2k_1[A]}{k_{-1}[H^+]}$$

$$=k[A][H^+]^{-1}, k=K_Wk_2k_1/k_{-1}$$

可见与实验事实相符。



第九章　溶液中的平衡和滴定分析法

1. SO_4^{2-}—HSO_4^-；S^{2-}—HS^-；$H_2PO_4^-$—H_3PO_4；HSO_4^-—H_2SO_4；NH_3—NH_4^+。

2. NH_4^+—NH_3、H_2S—HS^-、H_2SO_4—HSO_4^-、$H_2PO_4^-$—HPO_4^{2-}、HSO_4^-—SO_4^{2-}。

3. 酸有：HCl、H_3BO_3；碱有：CO_3^{2-}、NO_2^-、Ac^-、OH^-；

既是酸又是碱：HS^-、$H_2PO_4^-$、NH_3、H_2O。

4. $K^\theta_{a,1}=7.6\times10^{-3}$，$K^\theta_{a,2}=6.6\times10^{-8}$，$K^\theta_{a,2}=6.5\times10^{-14}$。

5. $[H^+]=1.5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$，$[HSO_4^-]=5.5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，$[SO_4^{2-}]=4.5\times10^{-3}$ $mol\cdot L^{-1}$。

6. 不相等。

7. (1)$[OH^-]=4.21\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$；$[H^+]=2.38\times10^{-11}mol\cdot L^{-1}$，$\alpha=4.21\%$。
   (2)$[OH^-]=7.23\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$；$[H^+]=1.38\times10^{-9}mol\cdot L^{-1}$，$\alpha=72.3\%$。

8. (1)在氨水中加入 NH_4Cl 可使氨水的电离常数不变，解离度减小，溶液的 pH 减小；
   (2)在氨水中加入 NaCl 可使氨水的电离常数不变，解离度不变，溶液的 pH 不变；
   (3)在氨水中加入 H_2O 可使氨水的电离常数不变，解离度增大，溶液的 pH 减小；
   (4)在氨水中加入 NaOH 可使氨水的电离常数不变，解离度减小，溶液的 pH 增大。

9.(a)1.01×10^{-6};(b)1.01%;(c)1.01×10^{-6};1.4%;4.15;(d)8.84。

10.$2.6\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;$2.6\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;$7.0\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$;$0.97mol\cdot L^{-1}$;$0.10mol\cdot L^{-1}$。

11.$1.0\times10^{-21}mol\cdot L^{-1}$。

12.(1)$[H^+]=[HCO_3^-]=1.21\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$;$[CO_3^{2-}]=5.61\times10^{-11}mol\cdot L^{-1}$;
(2)$[CO_3^{2-}]=8.20\times10^{-15}mol\cdot L^{-1}$;降低了 6.84×10^3。

13.(1)3.85;(2)3.84;3.86。　14.8.42 mL。　15.$[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]=2/1$。

16.3.7×10^{-6}。　17.1.8×10^{-5}。　18.红、黄、蓝。

19.①5.12;0.0075%;②12.00;99%;③9.23;49%;4.66;0.29%。

21.$2.9\times10^{-6}g\cdot L^{-1}$;$3.5\times10^{-12}g\cdot L^{-1}$。

22.1.77×10^{-5}。

23.(1)$Qi=1.77\times10^{-7}>K_{sp}$,有 $Mg(OH)_2$沉淀生成。　(2)0.175g。

24.3.68~7.76。

25.$[Ag^+]=4.4\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;$[Cl^-]=3.5\times10^{-9}mol\cdot L^{-1}$;
$[NO_3^-]=6.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;$[H^+]=1.6\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$。

26.2.87。　27.CuS 沉淀后$[S^{2-}]=1.7\times10^{-22}mol\cdot L^{-1}$,FeS 沉淀不会生成。

28.先生成 MnS 沉淀。　29.①12.20;②10.00;③6.08。

30.(1)$CrO_4^{2-}+3e^-+4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3+5OH^-$
(2)$H_3AsO_4+2e^-+2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3+H_2O$
(3)$MnO_4^-+3e^-+2H_2O \rightleftharpoons MnO_2+4OH^-$
(4)$H_2O_2+2e^-+2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$

31.$6Ca(OH)_2+6Cl_2=Ca(ClO_3)_2+5CaCl_2+6H_2O$
$K_2CrO_7+4H_2O_2+H_2SO_4=K_2SO_4+2CrO_5+5H_2O$
$3PbS+14HNO_3=3Pb(NO_3)_2+3H_2SO_4+H_2O+8NO$

32.$F_2>KMnO_4>Cl_2>K_2Cr_2O_7>Br_2>FeCl_3>CuCl_2>I_2$,
对应的还原产物分别为:F^-、Mn^{2+}、Cl^-、Cr^{3+}、Br^-、Fe^{2+}、CuCl、I^-。

33.$Li>Mg>Al>H_2>SnCl_2>KI>FeCl_2$,
对应的氧化产物分别为:Li^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、H^+、Sn^{4+}、I_2、Fe^{3+}。

34.(1)$-0.352V$,$6.79\times10^4J\cdot mol^{-1}$,反应不能从左向右进行。
(2)0.439V,$-8.47\times10^4J\cdot mol^{-1}$,反应能从左向右进行。
(3)0.925V,$-1.78\times10^5J\cdot mol^{-1}$,反应能从左向右进行。

35.电池表示式:$(-)Sn_{(s)} \mid Sn^{2+}(1\ mol\cdot L^{-1}) \parallel Pb^{2+}(1\ mol\cdot L^{-1}) \mid Pb_{(s)}(+)$;





$E=0.010V, K=2.18$。

36. $\Phi^{\theta}_{Ag_2C_2O_4/Ag}=0.490V$。

37. 在标准状态下能；铜离子浓度为 $1\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$时，不能。

38. ①$K=0.154$；

②$pH=7.0$ 时，反应向正方向进行；H^+ 为 6 $mol\cdot L^{-1}$时，反应向逆方向进行。

39. 8.2×10^{-8}。 40. 5.5×10^{-18}。 41. 0.61V。 42. 1×10^{-14}。

43. 310 $mol\cdot L^{-1}$。

44. $[Ag^+]=4.3\times10^{-8}mol\cdot L^{-1}$, 4.3%；$[Ag(NH_3)^+]=0.027\ mol\cdot L^{-1}$, 27%；

$[Ag(NH_3)^{+2}]=0.0688\ mol\cdot L^{-1}$, 68.8%。

45. −0.57。 47. 2.4×10^{25}。

48. (1) $pH<7.24$ 和 $pH>13.30$, (2) $4.4\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$; 2.4×10^{25}。

49. (1) $18.4mol\cdot L^{-1}$; (2) $12.0\ mol\cdot L^{-1}$; (3) $1.5\ mol\cdot L^{-1}$。

50. $Pb_2(PO_4)_3$: 699.3; Hg_2SO_4: 497.25。

51. 第一瓶：柠檬酸 211.29$g\cdot mol^{-1}$；第二瓶：琥珀酸 118.56 $g\cdot mol^{-1}$。

52. Na_2CO_3: 75.03%, $NaHCO_3$: 22.19%。

53. $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$: 63.46%; H_3BO_3: 20.57%。

54. 6.04%。 55. 70%。 56. 25.76%, 66.33%。

57. ZrO_2: 0.49%, Fe_2O_3: 0.64%。

58. 0.01881 $mol\cdot L^{-1}$。

59. 43.25%。

60. 38.72%。

61. 47.54mg。



62. (1) $6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$

(2) 氧化还原滴定指示剂

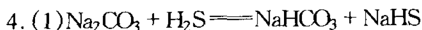
(3) $COD(mg\cdot L^{-1})=40.0$。

63. 2.2×10^{-5} 64. NaCl: 2.94%; NaBr: 40.10%。 65. 14.66%。

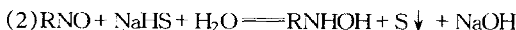
第二部分　元素化合物知识

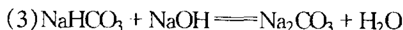
第一章　非金属部分

1. CD　2. C　3. B



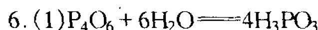
4. (1) $Na_2CO_3+H_2S═NaHCO_3+NaHS$

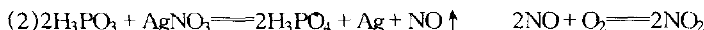

(2)$RNO + NaHS + H_2O \longrightarrow RNHOH + S\downarrow + NaOH$


(3)$NaHCO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$


(4)$2RNHOH + O_2 \longrightarrow 2RNO + 2H_2O$

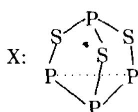
5. 小;硫在纯氧中燃烧释放热量大,温度高,不利于三氧化硫的生成。

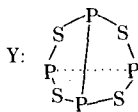

6. (1)$P_4O_6 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3$

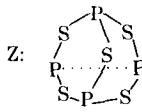

(2)$2H_3PO_3 + AgNO_3 \longrightarrow 2H_3PO_4 + Ag + NO\uparrow$　　$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

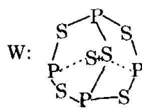
(3)若沉淀为 Ag_2HPO_4,离子方程式为 $2Ag^+ + HPO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2HPO_4\downarrow$;若为 Ag_3PO_4,离子方程式为:$3Ag^+ + 2HPO_4^- \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H_2PO_4^-$。故可利用测定溶液的 pH 变化来确定沉淀成分。若 pH 由弱碱性变为中性,则沉淀为 Ag_2HPO_4。若 pH 由弱碱性变为弱酸性则沉淀为 Ag_3PO_4

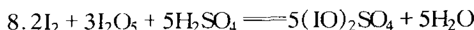

7. (1)P 和 S　(2)X:P_4S_3　Y:P_4　S_4　Z:P_4S_5　W:P_4S_6



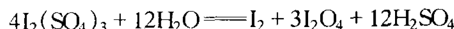






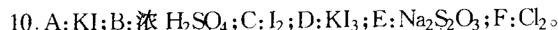

8. $2I_2 + 3I_2O_5 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5(IO)_2SO_4 + 5H_2O$


$2I_2 + 3I_2O_5 + 15H_2SO_4\cdot SO_3 \longrightarrow 5I_2(SO_4)_3 + 15H_2SO_4$


$4I_2(SO_4)_3 + 12H_2O \longrightarrow I_2 + 3I_2O_4 + 12H_2SO_4$

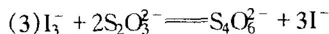

9. (1)$4KClO_3 \xlongequal{\triangle} KCl + 3KClO_4$

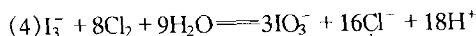
(2)因为高氯酸银可溶。

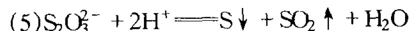

10. A:KI;B:浓 H_2SO_4;C:I_2;D:KI_3;E:$Na_2S_2O_3$;F:Cl_2。

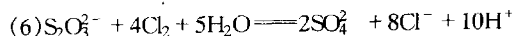
各步方程式:(1)$2KI + 2H_2SO_4(浓) \longrightarrow K_2SO_4 + I_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

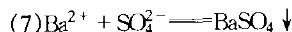

(2)$I_2 + KI \longrightarrow KI_3$


(3)$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$


(4)$I_3^- + 8Cl_2 + 9H_2O \longrightarrow 3IO_3^- + 16Cl^- + 18H^+$


(5)$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$


(6)$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2} + 8Cl^- + 10H^+$


(7)$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$

11. (1)取 V 体积 $I_2 - KI$ 溶液,用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,以淀粉作指示剂,测得水中碘浓度为 c_1,$c_1 = c(I_2) + c(I_3^-) = c(I_2)$,另取 V 体积的 I_2—KI 溶液,加入 V 体积的 CCl_4 萃取,平衡后,用分液漏斗分去 CCl_4 相后,水相以淀粉作指示剂,用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液侧得 c_2,CCl_4 相中 $c(I_2)$ 为$(c_1 - c_2)$,重复三次或三次



以上，取平均值为结果。

(2) $K_\beta=\dfrac{c(I_3^-)_{水}}{c(I_2)_{水}\cdot c(I^-)}=\dfrac{c_2-c(I_2)_{水}}{c(I_2)_{水}\cdot c(I^-)}$，

$c_2=c_1+K_{\beta c(I^-)\cdot c(I_2)_{水}}$

$D=\dfrac{c_1-c_2}{c_2}=\dfrac{c(I_2)_{CCl_4}}{[1+K_\beta c(I^-)]\cdot c(I_2)_{水}}=\dfrac{K_D}{1+K_\beta c(I^-)_{水}}$

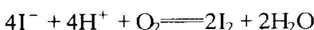
$K_D=[1+K_\beta c(I^-)]D=[1+K_\beta c(I^-)]\dfrac{c_1-c_2}{c_2}$



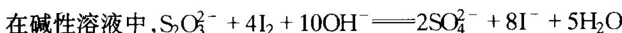
12.(1)在强酸性溶液中硫代硫酸根遇酸分解，其碘离子易被氧化



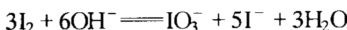
$S_2O_3^{2-}+2H^+ = S\downarrow+SO_2\uparrow+H_2O$



$4I^-+4H^++O_2 = 2I_2+2H_2O$



在碱性溶液中，$S_2O_3^{2-}+4I_2+10OH^- = 2SO_4^{2-}+8I^-+5H_2O$



$3I_2+6OH^- = IO_3^-+5I^-+3H_2O$

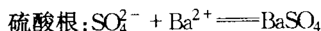
上述副反应发生，使定量反应难以准确。

(2)前者，I_2与$S_2O_3^{2-}$的反应速度大于I_2与OH^-的反应速度；后者$S_2O_3^{2-}$与I_2的反应速度大于$S_2O_3^{2-}$与H^+的反应速度。

13.2.25mol H_2S，0.90mol O_2，或2.00mol H_2S，1.50mol O_2。

14.发生的反应为：$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4+Na_2S$

实验：a.亚硫酸钠完全转化为硫酸钠和硫化钠，需分别检出硫酸根和硫离子，

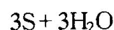


硫酸根：$SO_4^{2-}+Ba^{2+} = BaSO_4$

硫离子：方法1：加入沉淀剂，如：$S^{2-}+Pb^{2+} = PbS$(黑)(或是醋酸铅试纸变黑)

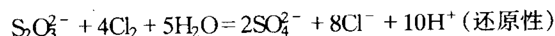
方法2：加盐酸生成硫化氢，(可闻硫化氢的特殊气味)

b.设未完全转化为硫酸钠和硫化钠，检出硫酸根加盐酸时及检出硫离子采用方法2时，除发生上述反应外均会发生发生如下反应$SO_3^{2-}+2S^{2-}+6H^+ =$



$3S+3H_2O$

15.$Hg^{2+}+2S_2O_3^{2-} = [Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$(络合性)

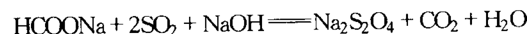


$S_2O_3^{2-}+4Cl_2+5H_2O = 2SO_4^{2-}+8Cl^-+10H^+$(还原性)



$S_2O_3^{2-}+CN^- = SO_3^{2-}+SCN^-$(氧化性)

16.(1)$HCOOH+NaOH = HCOONa+H_2O$



$HCOONa+2SO_2+NaOH = Na_2S_2O_4+CO_2+H_2O$

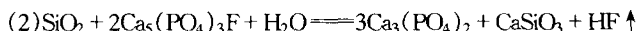
甲醇的作用是作溶剂，降低保险分在水中的溶解度(甲醇极性小于水)，有利于产品结晶析出。


(2)$2CrO_4^{2-} + 3S_2O_4^{2-} + 4H_2O = 4SO_3^{2-} + 2HSO_3^- + 2Cr(OH)_3$(除铬)

17. 此白色物质由 0.01mol BaO_2和 0.01mol BaO。

18. (1)$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 = 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF\uparrow$

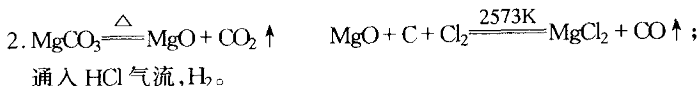

$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 = 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF\uparrow$



(2)$SiO_2 + 2Ca_5(PO_4)_3F + H_2O = 3Ca_3(PO_4)_2 + CaSiO_3 + HF\uparrow$

(3)A 与 B 不等同,A 的肥效高于 B,因为晶型的转变是在微粒的不断运动中进行,需要一定能量,α 态在固体慢慢冷却过程中通过微粒的运动逐渐变为 β 态,若采取用水急冷的办法,水吸收大量热能,α 态来不及变成 β 态。

19. (1)若选用较浓的 HNO_3,虽然反应速度快,但 HNO_3的还原产物为 NO_2,耗酸量很大。若选用稀 HNO_3,HNO_3的还原产物为 NO,虽耗酸量较小,但反应速度很慢。综合考虑,应选择 1:3 的中等浓度 HNO_3。

(2)杂质 Cu 与 HNO_3反应生成 $Cu(NO_3)_2$。因而杂质为 $Cu(NO_3)_2$。欲除去 $AgNO_3$中的 $Cu(NO_3)_2$杂质,可选用 Ag_2O 固体加入溶液中,Ag_2O 与水反应生成 AgOH,AgOH 的溶解度大于 $Cu(OH)_2$,因而使 Cu^{2+} 完全沉淀,且没有引入新的杂质,过滤,$Cu(OH)_2$和过量 Ag_2O 滤出,滤液即为纯净的 $AgNO_3$溶液。


在工业生产中还常采用热分解法除杂,由于硝酸盐分解温度不同,$2AgNO_3 \xrightarrow{440℃} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$,$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{200℃} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$,可将粗产品加热到 200℃～300℃,这时 $Cu(NO_3)_2$分解为不溶于水的 CuO,将混合物中 $AgNO_3$溶解后过滤,除去 CuO,并重结晶可得到纯净的 $AgNO_3$

(3)$6NO_x + 4xNH_3 = (2x+3)N_2 + 6xH_2O$ 此法的优点:生成物 N_2和 H_2O 性质稳定,无二次污染。

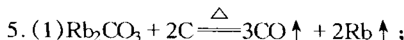
第二章　s 区元素和 p 区金属元素

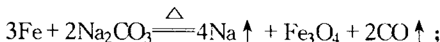
1. 镁粉和氧气反应发出耀眼的光,$Sr(NO_3)_2$受热分解提供氧气,并发出红色光,胶把混匀了的镁粉和 $Sr(NO_3)_2$粘合在一起。

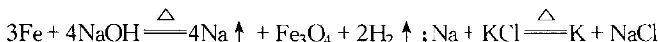
2. $MgCO_3 \xlongequal{\triangle} MgO + CO_2\uparrow$　　$MgO + C + Cl_2 \xlongequal{2573K} MgCl_2 + CO\uparrow$;
通入 HCl 气流,H_2。

3. 钾的沸点为 774℃,钠的沸点为 883℃,钾的沸点比钠的低 109℃。控制温度在钠和钾的沸点之间,则生成的钾从反应体系中挥发出来,有利于平衡向生成钾的方向移动。
由于反应是一个平衡过程,反应不够彻底。同时,钾易溶于熔融的氯化物中或易生成超氧化物等因素,使此方法并不切实可行。

4. A. $Sn(N_3)_2$　B. Sn　C. N_2　D. Mg_3N_2　E. $Mg(OH)_2$　F. NH_3

5. 
(1) $Rb_2CO_3 + 2C \xlongequal{\triangle} 3CO\uparrow + 2Rb\uparrow$;


$3Fe + 2Na_2CO_3 \xlongequal{\triangle} 4Na\uparrow + Fe_3O_4 + 2CO\uparrow$;


$3Fe + 4NaOH \xlongequal{\triangle} 4Na\uparrow + Fe_3O_4 + 2H_2\uparrow$; $Na + KCl \xlongequal{\triangle} K + NaCl$

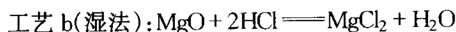
(2)金属标准电极电势只是对具有一定浓度的水溶液(1mol/L)和一定温度下(25℃)才是正确的。严格地说,电极电势与本题无关,至于比较化学活动性,应依具体条件而定。如在一般条件下活泼的钠在1700℃以上已不能与氧气反应,而Al_2O_3却是稳定的,且不熔化。高温下的化学活动性是由许多因素决定的。在所给条件下,这些反应在高温下进行的可能性,用Fe_3O_4晶体的高度牢固性和大量气体的放出($\triangle S$显著增大)来解释。

(3)在高温(约1000℃)下,K比Na易挥发(761℃ ≪ 881℃),除去K能使平衡向右移动,使钠蒸气从下而上通过熔融的氯化钾,此蒸气被K^+富集。K在上部被浓缩,形成K－Na合金,再真空精馏可得K(这与电极电势无关)。

(4)铝热法:$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba$;用C也可以。

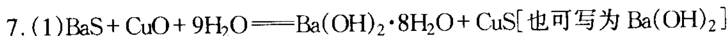
6. 
(1)工艺a(干法):$MnO_2 + 4HCl(浓) = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$


$MgO + Cl_2 + C \xlongequal{高温} MgCl_2 + CO$


工艺b(湿法):$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$


$MgCl_2\cdot 3H_2O + NH_4Cl \xlongequal{\triangle} MgCl_2 + 3H_2O\uparrow + HCl\uparrow + NH_3\uparrow$

(2)工艺a需耐Cl_2腐蚀及耐高温的反应器,且有CO产生,造成环境污染;工艺b设备较简单,且NH_4Cl可循环使用,因而工艺b成本较低,经济效益较好。

7. 
(1) $BaS + CuO + 9H_2O = Ba(OH)_2\cdot 8H_2O + CuS$[也可写为$Ba(OH)_2$]

(2)CuS为难溶物(未反应的CuO也不溶),过滤后,将滤液浓缩、冷却,就可在溶液中析出$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$晶体,故生产效率高;CuS在空气中焙烧氧化可得CuO与SO_2,故CuO可反复使用(SO_2可用于制硫的化合物),因而成本低。

8. A是金属氯化物,设其分子式为RCl_x。

$\dfrac{R}{R + 35.5x} = 62.57\%$　　$R = 59.34x$

若 $x = 1$　$R = 59.34$; $x = 2$　$R = 118.68$; $x = 3$　$R = 178.03$

R 可能为Sn。

A: $SnCl_2$　B: $Sn(OH)Cl$　C: $Sn(NO_3)_2$　D: AgCl　E: Hg_2Cl_2　F: Hg

9. (1)原物质由铜、铅、锡组成,其含量分别为:

$Cu:\frac{2.4083}{3.0000}\times100\%=80.3\%$

$Pb:\frac{0.06014}{3.0000}\times100\%=2.0\%$

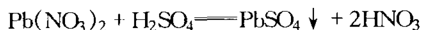
$Sn:\frac{0.5315}{3.0000}\times100\%=17.7\%$

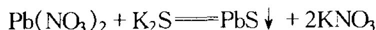
(2)有关反应方程式如下：

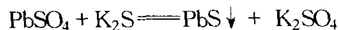

$Pb+4HNO_3 = Pb(NO_3)_2+2NO_2\uparrow+2H_2O$


$Cu+4HNO_3 = Cu(NO_3)_2+2NO_2\uparrow+2H_2O$


$Sn+4HNO_3 = H_2SnO_3\downarrow+4NO_2\uparrow+H_2O$

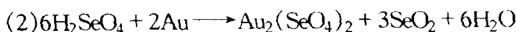

$Pb(NO_3)_2+H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow+2HNO_3$

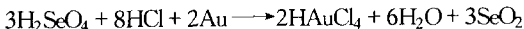

$Pb(NO_3)_2+K_2S = PbS\downarrow+2KNO_3$


$PbSO_4+K_2S = PbS\downarrow+K_2SO_4$


$Cu(NO_3)_2+K_2S = CuS\downarrow+2KNO_3$

10. (1)A. H_2SeO_4　B. Au　C. $Au_2(SeO_4)_3$　D. SeO_2　E. $H[AuCl_4]$


(2)$6H_2SeO_4+2Au \longrightarrow Au_2(SeO_4)_2+3SeO_2+6H_2O$


$3H_2SeO_4+8HCl+2Au \longrightarrow 2HAuCl_4+6H_2O+3SeO_2$

(3)Cl_2；因为 H_2SeO_4 是一种氧化性酸。同时 $HAuCl_4$ 生成后，增强了 Au 的还原性，氧化还原反应增强，此时 H_2SeO_4 会把 Cl^- 氧化成 Cl_2。

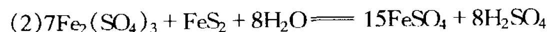
11. 第一步：加稀硫酸于废渣中，$MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 溶解，而 B_2O_3、SiO_2 不溶，过滤，除去不溶物。

第二步：根据溶解度——温度图，知道 $CaSO_4$ 随温度升高而溶解度下降，因此加热、浓缩时 $CaSO_4$ 沉淀，而 $MgSO_4$ 留在溶液中，过滤，除去 $CaSO_4$。

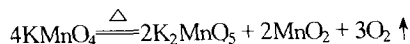
第三步：蒸发、冷却、结晶，析出 $MgSO_4\cdot7H_2O$ 晶体，过滤即得。

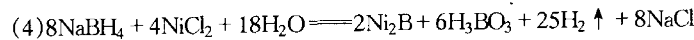
12. 组成原混合物的单质为镁和硅，它们的质量分别为 0.96g，0.56g。

13. (1)$CaH_2+Na_2CO_3+2H_2O = CaCO_3\downarrow+2NaOH+2H_2\uparrow$


(2)$7Fe_2(SO_4)_3+FeS_2+8H_2O = 15FeSO_4+8H_2SO_4$


(3)$2KMnO_4 \overset{\triangle}{=} K_2MnO_4+MnO_2+O_2\uparrow$


$4KMnO_4 \overset{\triangle}{=} 2K_2MnO_5+2MnO_2+3O_2\uparrow$

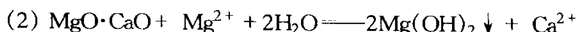

(4)$8NaBH_4+4NiCl_2+18H_2O = 2Ni_2B+6H_3BO_3+25H_2\uparrow+8NaCl$

14. (1)$2MgO\cdot CaO+Si = 2Mg+Ca_2SiO_4$

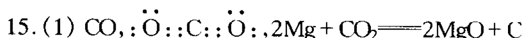

或 $2MgO+Si = 2Mg+SiO_2$，$CaO+SiO_2 = CaSiO_3$

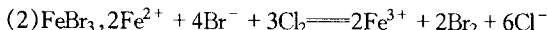
原料中氧化钙与二氧化硅反应生成盐，使还原反应变得容易。

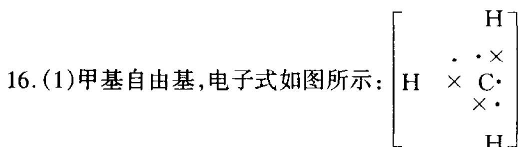


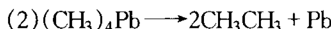

(2) $MgO\cdot CaO + Mg^{2+} + 2H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+}$

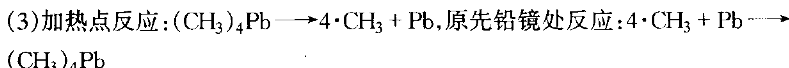
海水中的 SO_4^{2-} 能与 Ca^{2+} 结合生成微溶于水的 $CaSO_4$，所以，SO_4^{2-} 对这个反应向右进行有利。


15.(1) CO，$:\ddot{O}::C::\ddot{O}:$，$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$

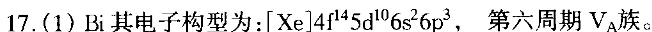

(2) $FeBr_3$，$2Fe^{2+} + 4Br^- + 3Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Br_2 + 6Cl^-$


16.(1)甲基自由基，电子式如图所示：

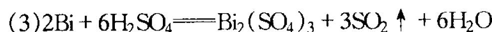

(2) $(CH_3)_4Pb \longrightarrow 2CH_3CH_3 + Pb$


(3)加热点反应：$(CH_3)_4Pb \longrightarrow 4\cdot CH_3 + Pb$，原先铅镜处反应：$4\cdot CH_3 + Pb \longrightarrow (CH_3)_4Pb$

(4)由于$\cdot CH_3$的反应活性很高，在未到达原先铅镜处时，便已反应，其产物主要是乙烷。

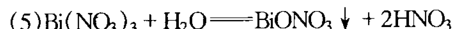

17.(1) Bi 其电子构型为：$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$，第六周期 V_A族。

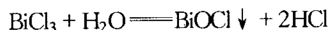
(2)根据理想气体状态方程式得：$T = 1883K$ 时，$M = 464.9g/mol$，Bi 的相对原子质量为 208.98。在沸点 1883K 时以 $Bi_2(g)$型体存在；$T = 2280K$ 时，$M = 209.75g/mol$；$T = 2770K$ 时，$M = 208.7g/mol$；故在沸点以上时以 Bi(g)状态存在。

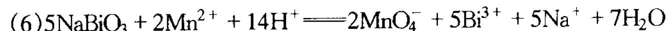

(3) $2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$


$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

(4) $BiCl_3 + KCl = KBiCl_4$，$Bi_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2KBi(SO_4)_2$，正八面体，Bi 以 sp^3d^2杂化轨道成键


(5) $Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3\downarrow + 2HNO_3$

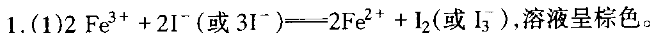

$BiCl_3 + H_2O = BiOCl\downarrow + 2HCl$


(6) $5NaBiO_3 + 2Mn^{2+} + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

(7) $2Bi^{3+} + 3HSnO_2^- + 6OH^- = 2Bi + 3HSnO_3^- + 3H_2O$ 温度高时，$HSnO_2^-$ 发生自身氧化还原，析出黑色 Sn。


(8) $(-)Pt, H_2|HCl|BiCl_3, Bi(+)$

第三章　d 区元素


1.(1) $2Fe^{3+} + 2I^-$(或 $3I^-$) $= 2Fe^{2+} + I_2$(或 I_3^-)，溶液呈棕色。

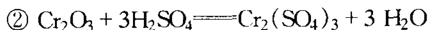
(2) Fe^{3+} 可以和 F^- 形成配合物 FeF_6^{3-}，使 Fe^{3+} 的浓度降低，其氧化能力随之

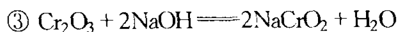
降低。

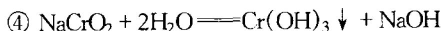
(3)F^- 和残余的 Fe^{3+} 配合，使平衡向左移动，棕色变浅。

(4)F^- 和 H^+ 形成 HF，使 F^- 的浓度降低，一定程度上不利于 Fe^{3+} 和 F^- 的配合，因此有少量的 Fe^{3+} 将 I^- 氧化，可能出现浅的黄棕色。

2.(1)
① $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xlongequal{\triangle} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$


② $Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$


③ $Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$

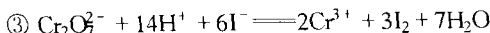

④ $NaCrO_2 + 2H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + NaOH$

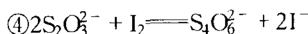

⑤ $2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$

(2) 铬的最高价氢氧化物显强酸性。

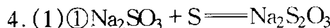
3.(1)
① $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$


② $2PbCrO_4 + 2H^+ = Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$


③ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

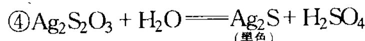

④ $2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$

(2) $W_{Pb} = \dfrac{207\times0.100\times30.0\times10^{-3}}{3\times0.500}\times100\% = 41.4\%$

4.(1)
① $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$


② $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$

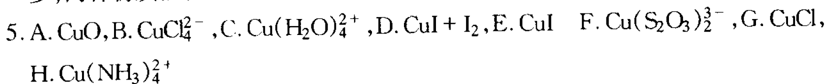

③ $2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = \underset{(白色)}{Ag_2S_2O_3}\downarrow + 2NaNO_3$


④ $Ag_2S_2O_3 + H_2O = \underset{(黑色)}{Ag_2S} + H_2SO_4$


⑤ $Ag_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 = 2Na_3Ag(S_2O_3)_2$

(2)由白色沉淀变色的反应式可知，变色的过程也是不断生成硫酸的过程，所以酸性不断增强。

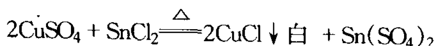
(3)白色沉淀为 $Ag_2S_2O_3$，黑色沉淀为 Ag_2S，当 $Ag_2S_2O_3$ 不断减少，Ag_2S 不断增多，两种物质混在一起时，就形成了中间颜色。


5. A. CuO，B. $CuCl_4^{2-}$，C. $Cu(H_2O)_4^{2+}$，D. $CuI + I_2$，E. CuI　F. $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$，G. CuCl，H. $Cu(NH_3)_4^{2+}$

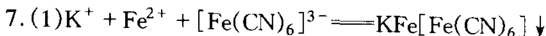
6. 肯定存在的是 $CuSO_4$，$SnCl_2$，$ZnSO_4$；肯定不存在的是 $AgNO_3$，$HgCl_2$。

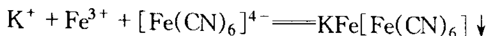
由实验(1)，白色沉淀可能是 AgCl，Hg_2Cl_2，CuCl，Ag_2SO_4，则混合物中可能有 $AgNO_3$，$HgCl_2$，$SnCl_2$，$CuSO_4$，$ZnSO_4$ 中的若干种。

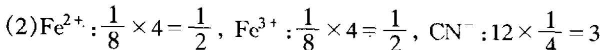
由实验(2)，沉淀溶于氨水等现象表明，沉淀中不存在 AgCl，Hg_2Cl_2，Ag_2SO_4，可以断定原混合物中肯定含有 $CuSO_4$，$SnCl_2$，肯定没有 $AgNO_3$，$HgCl_2$。

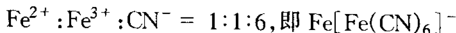

$2CuSO_4 + SnCl_2 \xlongequal{\triangle} 2CuCl\downarrow$ 白 $+ Sn(SO_4)_2$

由实验(3),原混合物中肯定还有 $ZnSO_4$。


7.(1)$K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$


$K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$

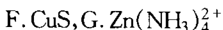

(2)$Fe^{2+}:\frac{1}{8}\times 4=\frac{1}{2}$, $Fe^{3+}:\frac{1}{8}\times 4=\frac{1}{2}$, $CN^-:12\times\frac{1}{4}=3$

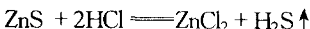

$Fe^{2+}:Fe^{3+}:CN^- = 1:1:6$,即 $Fe[Fe(CN)_6]^-$

(3)此化学式带 1 个负电荷,可与带 1 个正电荷的碱金属阳离子结合成电中性的化学式 $MFe[Fe(CN)_6]$

(4) M^+ 位于立方体空隙中,占有率 50%。


8. A. ZnS, B. $ZnCl_2$, C. H_2S, D. $Zn(OH)_2$, E. $Zn(OH)_4^{2-}$,


F. CuS, G. $Zn(NH_3)_4^{2+}$

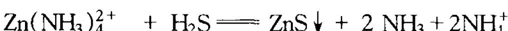

$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S\uparrow$

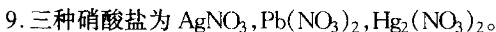

$ZnCl_2 + 2NaOH = 2Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$


$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2Zn(OH)_4$

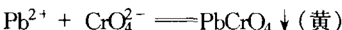

$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+$

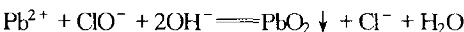

$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$

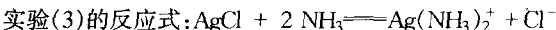

$Zn(NH_3)_4^{2+} + H_2S = ZnS\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+$

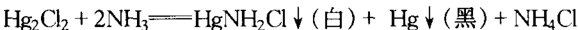

9.三种硝酸盐为 $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$。

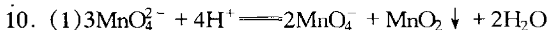

实验(2)的反应式:$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$(白)


$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$(黄)


$Pb^{2+} + ClO^- + 2OH^- = PbO_2\downarrow + Cl^- + H_2O$


实验(3)的反应式:$AgCl + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$

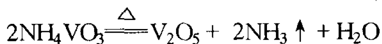

$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl\downarrow$(白)$+ Hg\downarrow$(黑)$+ NH_4Cl$

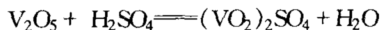

10. (1)$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O$

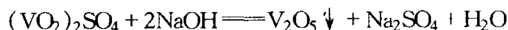

(2)0.02307mol/L。

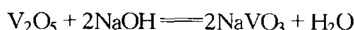

11. A. NH_4VO_3 B. V_2O_5 C. NH_3 D. $(VO_2)_2SO_4$ E. $NaVO_3$ F. $VOSO_4$


G. Ag_2O, H. $Ag(NH_3)_2^+$


$2NH_4VO_3 \xlongequal{\triangle} V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O$

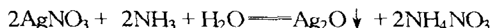

$V_2O_5 + H_2SO_4 = (VO_2)_2SO_4 + H_2O$

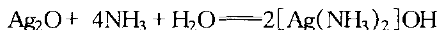

$(VO_2)_2SO_4 + 2NaOH = V_2O_5\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$


$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O$

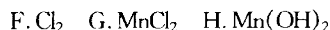

$(VO_2)_2SO_4 + SO_2 = 2VOSO_4$

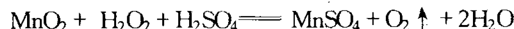

$10VOSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5(VO_2)_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$


$2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O = Ag_2O\downarrow + 2NH_4NO_3$

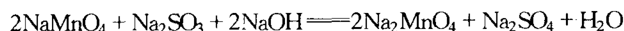

$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$

12. A. MnO_2　B. $MnSO_4$　C. $NaMnO_4$　D. Na_2MnO_4　E. $MnCl_4$

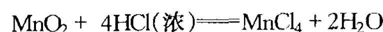

F. Cl_2　G. $MnCl_2$　H. $Mn(OH)_2$


$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$

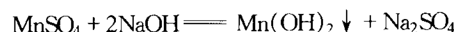

$4MnSO_4 + 10NaBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4NaMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 14H_2O$

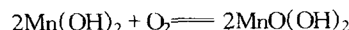

$2NaMnO_4 + Na_2SO_3 + 2NaOH = 2Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$


$3Na_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = 2NaMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$

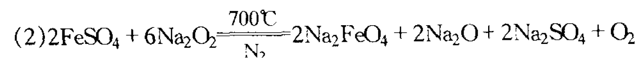

$MnO_2 + 4HCl$(浓)$= MnCl_4 + 2H_2O$


$MnCl_4 \xlongequal{\triangle} MnCl_2 + Cl_2\uparrow$


$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

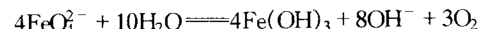

$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2$

13. (1) $2Fe^{3+} + 3ClO^- + 10OH^- = 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 5H_2O$


(2) $2FeSO_4 + 6Na_2O_2 \xlongequal[N_2]{700℃} 2Na_2FeO_4 + 2Na_2O + 2Na_2SO_4 + O_2$

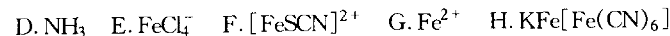
(3) Na_2O_2有强的吸潮性

(4)高铁(VI)酸盐在水溶液中不稳定，能分解出氧气，具有消毒杀菌作用，同时产生 $Fe(OH)_3$胶体吸附水中悬浮杂质：


$4FeO_4^{2-} + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8OH^- + 3O_2$

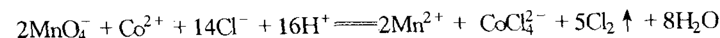
优越点：无毒，且 $Fe(OH)_3$胶体有吸附水中悬浮杂质的作用。

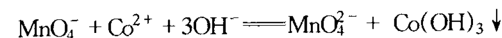
14. A. $(NH_4)_2SO_4\cdot FeSO_4\cdot 6H_2O$　B. $Fe(OH)_3$　C. $NH_3\cdot H_2O$,

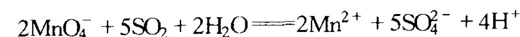

D. NH_3　E. $FeCl_4^-$　F. $[FeSCN]^{2+}$　G. Fe^{2+}　H. $KFe[Fe(CN)_6]$

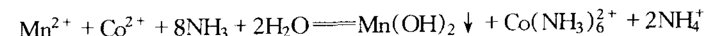
15. A. $MnO_4^- + Co^{2+}$　B. $CoCl_4^{2-}$　C. Cl_2　D. $Co(OH)_3$　E. MnO_4^{2-}


F. $Mn^{2+} + Co^{2+}$　G. $Mn(OH)_2$　H. $Co(NH_3)_6^{2+}$

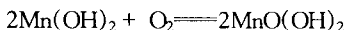

$2MnO_4^- + Co^{2+} + 14Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + CoCl_4^{2-} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$

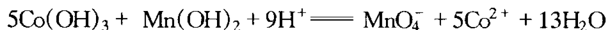

$MnO_4^- + Co^{2+} + 3OH^- = MnO_4^{2-} + Co(OH)_3\downarrow$

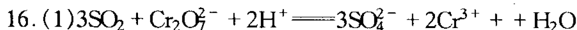

$2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$

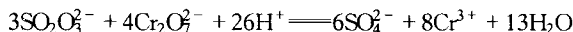

$Mn^{2+} + Co^{2+} + 8NH_3 + 2H_2O = Mn(OH)_2\downarrow + Co(NH_3)_6^{2+} + 2NH_4^+$



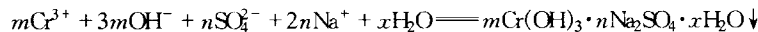

$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2$

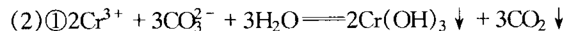

$5Co(OH)_3 + Mn(OH)_2 + 9H^+ = MnO_4^- + 5Co^{2+} + 13H_2O$


16.(1)$3SO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ = 3SO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + + H_2O$


$3SO_2O_3^{2-} + 4Cr_2O_7^{2-} + 26H^+ = 6SO_4^{2-} + 8Cr^{3+} + 13H_2O$


$3C_6H_{12}O_6 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3C_6H_{12}O_7 + 2Cr^{3+} + 4H_2O$


$mCr^{3+} + 3mOH^- + nSO_4^{2-} + 2nNa^+ + xH_2O = mCr(OH)_3 \cdot nNa_2SO_4 \cdot xH_2O\downarrow$


(2)①$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\downarrow$

氨水与Cr^{3+}形成配合物,使其不易沉淀

② 前期通入了补充了O_2的空气,是为了使有机物充分燃烧,以节约燃料;后期限制空气流入量,是为了使Cr(VI)转化为Cr(Ⅲ)以固定在砖中。

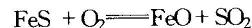
③ 铬以Cr_2O_3的形式被固定在砖中,它不溶于水,因此不污染环境。

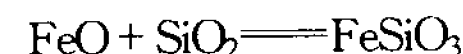
17.方案1.对比实验:其一的草酸溶液中加Mn^{2+}离子,另一不加。在滴加$KMnO_4$溶液时,加Mn^{2+}者反应速率快。

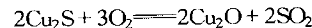
方案2.寻找一种试剂能与Mn(VI)、Mn(IV)或Mn(III)生成配合物或难溶物;加入这种试剂,反应速率变慢。

(注:表述形式不限。其他设计思想也可以,只要有道理都可得分。)

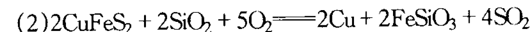

18.(1)$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2$


$FeS + O_2 = FeO + SO_2$

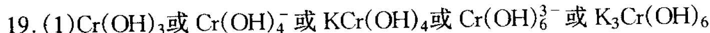

$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$

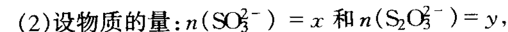

$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$

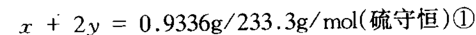

$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$

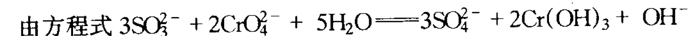

(2)$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 5O_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$


(3)$4CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + 17O_2 = 4CuSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$


19.(1)$Cr(OH)_3$或$Cr(OH)_4^-$或$KCr(OH)_4$或$Cr(OH)_6^{3-}$或$K_3Cr(OH)_6$


(2)设物质的量:$n(SO_3^{2-}) = x$和$n(S_2O_3^{2-}) = y$,

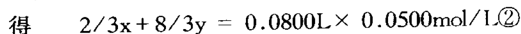

$x + 2y = 0.9336g/233.3g/mol$(硫守恒)①


由方程式 $3SO_3^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 5H_2O = 3SO_4^{2-} + 2Cr(OH)_3 + OH^-$


$x \qquad 2/3x$


$3S_2O_3^{2-} + 8CrO_4^{2-} + 17H_2O = 6SO_4^{2-} + 8Cr(OH)_3 + 10OH^-$


$y \qquad 8/3y$


得 $2/3x + 8/3y = 0.0800L \times 0.0500mol/L$②

①②联立解得 $x = 2.0\times10^{-3}mol$；　$y = 1.0\times10^{-3}mol$

原溶液浓度：$c(SO_3^{2-}) = 2.0\times10^{-2}mol/L$；$c(S_2O_3^{2-}) = 1.0\times10^{-2}mol/L$

说明：②式也可由电子守恒直接得出 $2x + 8y = 0.0800L\times 0.0500mol/L\times3$

20. 0～50℃　　$MnC_2O_4\cdot2H_2O$稳定区域

50～100℃　　$MnC_2O_4\cdot2H_2O = MnC_2O_4 + 2H_2O$

　　179　　143

　　143/179 = 0.80

100～214℃　　MnC_2O_4稳定区域

214～280℃　　$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$

　　143　　71

　　71/179 = 0.40

280～943℃　　$3MnO + 1/2O_2 = Mn_3O_4$　　76.3/179 = 0.43

21. (1)经 Cu 处理得到的溶液中 HI 浓度比原先低，因为生成 CuI 沉淀。经 H_2S 处理得到的溶液中 HI 浓度和原先相等，因 $H_2S + I_2 = 2HI + S\downarrow$ 或 H_2S 把 I_2 还原为 HI。

(2) $2Cu^{2+} + 5I^- = 2CuI\downarrow + I_3^-$ 或 $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$。

(3) H_2S 更强。

(4)不会。Cu^{2+} 和 H_2S 作用生成难溶的 CuS，生成沉淀时，就使 Cu^{2+} 和 H_2S 浓度明显降低，氧化性(Cu^{2+})和还原性(H_2S)显著减弱。

22. (1)③①②④⑤

(2) $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$

(3) $Cu\% = \dfrac{0.06\times\dfrac{15.80}{1000}\times64}{0.1}\times100\%$

(4)天平、烧杯、锥形瓶、碱式滴定管

(5)偏高；Fe^{3+} 可氧化 I^- 生成 I_2，使 I_2 的量增加，消耗 $Na_2S_2O_3$ 的量增多。

(6) Pb^{2+}、Zn^{2+} 的氧化性比 Cu^{2+} 的氧化性弱，不能氧化 I^-。

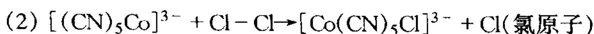
23. (1) A. $K_4[Co(CN)_6]$　B. $K_6[(CN)_5—Co—Co—(CN)_5]$　C. $K_3[Co(CN)_5]$

D. $K_3[Co(CN)_5Cl]$

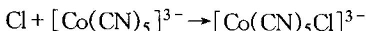
B 阴离子结构：$\left[(NC)_5Co—Co(CN)_5\right]^{6-}$

```
[ CN      CN      CN      CN ]6-
    \    /          \    /
 NC—Co————————————Co—CN
    /    \          /    \
  CN      CN      CN      CN ]
```



(2) $[(CN)_5Co]^{3-} + Cl-Cl \rightarrow [Co(CN)_5Cl]^{3-} + Cl$(氯原子)



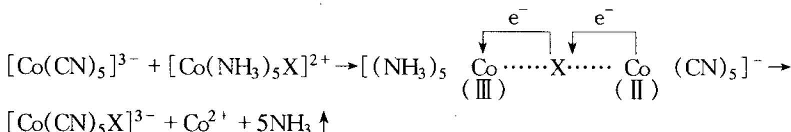
$Cl + [Co(CN)_5]^{3-} \rightarrow [Co(CN)_5Cl]^{3-}$



(3) ①E. $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$



F. NH_3 ②$Co^{2+} + 5CN^- \rightarrow [Co(CN)_5]^{3-}$



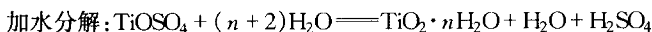
$[Co(CN)_5]^{3-} + [Co(NH_3)_5X]^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5 \underset{(\mathrm{III})}{Co} \cdots\cdots X \cdots\cdots \underset{(\mathrm{II})}{Co} (CN)_5]^- \rightarrow$ (两处 e^- 箭头示电子转移)

$[Co(CN)_5X]^{3-} + Co^{2+} + 5NH_3\uparrow$

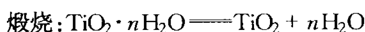
解释：$[Co(\mathrm{II})(CN)_5]^{3-}$是强还原剂，$CN^-$比$NH_3$结合得牢，电子易从Co(Ⅱ)转移到Co(Ⅲ)，$[Co(NH_3)_5]^{2+}$是易取代物种，因此得$Co^{2+}(aq)$，尔后它又重新与$CN^-$结合，生成$[Co(CN)_5]^{3-}$，起到催化剂的作用。



24. (1)硫酸煮沸：$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \xlongequal{} TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$



加水分解：$TiOSO_4 + (n+2)H_2O \xlongequal{} TiO_2 \cdot nH_2O + H_2O + H_2SO_4$



煅烧：$TiO_2 \cdot nH_2O \xlongequal{} TiO_2 + nH_2O$

(2)a. 废液呈强酸性，会使排入废水的水体pH值明显降低。

b. 废液中的硫酸亚铁能够在水体里变成氢氧化亚铁，并迅速被空气中的氧气氧化成氢氧化铁，大大降低了水中的溶解氧。

c. 废液里肯定含有溶于硫酸溶液的重金属离子，如锰、锌、铬、铜等等，这些离子对水生生物是有毒的。

(3)在废水中加入石灰(CaO)或$CaCO_3$等，控制溶液呈中性。



(4)$TiO_2 + C + Cl_2 \xlongequal{} TiCl_4 + CO_2$　$TiCl_4 + O_2 \xlongequal{} TiO_2 + 2Cl_2$

硫酸法与氯化法的优缺点比较如下：

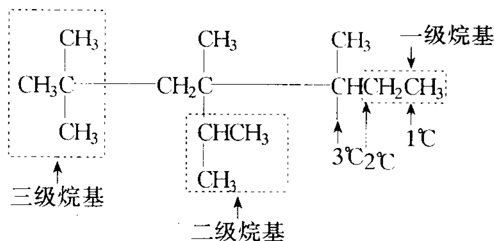
硫酸法	氯化法
工艺简单技术要求较低	工艺复杂技术要求高
使用低品位的钛铁矿	使用高品位的金红石
只能间歇生产	能够连续生产
排出大量废料	只有很少废料
废硫酸难以再循环	氯气能够循环使用

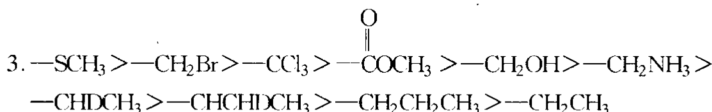
第三部分　有机化学基础

第一章　烃

1. 解：一级碳上连3个氢，二级碳上连2个氯，三级碳上连1个氢，四级碳上没有氢。

2. 解：





4. 略

5. 解：(1)CH_3CH_3　沸点 −89℃　无极性，只有范德华引力，沸点较低。

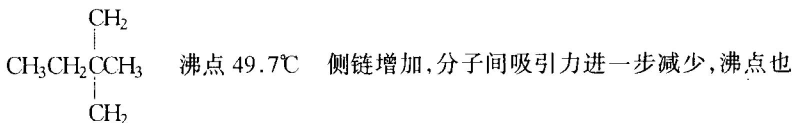
CH_3CH_2Br　沸点 38℃　相对分子质量增大，且有偶极—偶极作用，沸点升高。

CH_3CH_2I　沸点 72℃　相对分子质量增大，分子接触面增大，沸点升高。

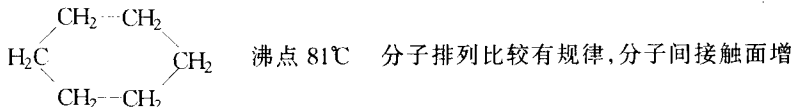
(2)$CH_3(CH_2)_4CH_3$　沸点 69℃　分子间有范德华引力。



，沸点 60℃，侧链增加，分子间吸引减少，沸点降低



沸点 49.7℃　侧链增加，分子间吸引力进一步减少，沸点也进一步降低。



沸点 81℃　分子排列比较有规律，分子间接触面增大，吸引力大，沸点升高。

6. 解：有8个构造异构体：

Cl
|
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$　1-氯戊烷 1-chioropentane　1℃

Cl
|
$CH_3CH_2CH_2CHCH_3$　2-氯戊烷 2-chloropentane　2℃

Cl
|
$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$　3-氯戊烷 3-chloropentane　2℃

Cl
|
$CH_3CH_2CHCH_2$
|
CH_3
2-甲基-1-氯丁烷 1-chloro-2-methylbutane　1℃

Cl
|
$CH_3CH_2CCH_3$
|
CH_3
2-甲基-2-氯丁烷 2-chloro-2-methylbutane　3℃

Cl
|
$CH_2CHCHCH_3$
|
CH_3
2-甲基-3-氯丁烷 3-chloro-2-methylbutane　2℃

Cl
|
$CH_2CH_2CHCH_3$
|
CH_3
3-甲基-1-氯丁烷 1-chloro-3-methylbutane　1℃

CH_2Cl
|
CH_3CCH_2
|
C_3H
2,2-二甲基-1-氯丙烷 1-chioro-2,2-dimethylpropane　1℃

7. 解：溴化的选择性较高，主要是2°H反应，在分子中有2种2°H，C-2，C-4上的2°H是等同的，共有4个；C-3上的2°H只有2个，因此C-2，C-4上的2°H反应会多，主要产物为

Br
|
$CH_3CHCH_2CH_2CH_3$。

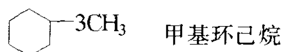
8. 解：2-甲茎丁烷中有9个1°H，2个2°H，1个3°H，每种氯的反应速率之比为：

$$v(1°H):v(2°H):v(3°H)=\frac{34+16}{9}:\frac{28}{2}:\frac{22}{1}=1:2.5:4$$

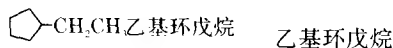
反应速率是3°H>2°H>1°H。由于1°H，2°H比3°H多，因此产物相对含量较

多，与自由基稳定性 3°>2°>1°没有矛盾。

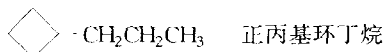
9. 解：共 4 个



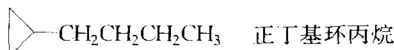
甲基环己烷



乙基环戊烷



正丙基环丁烷

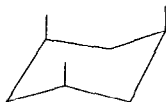


正丁基环丙烷

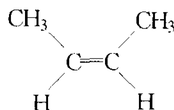
10. 解：(1)扭转张力：两个连接的四面体碳原子，它们的键角都倾向于成为交叉型，与交叉型的任何偏差会引起一种张力，希望恢复交叉型的最稳定状态，这种张力称为扭转张力。例如：乙烷采取交叉型的构象，与交叉型排列的任何偏差会引起扭转张力。

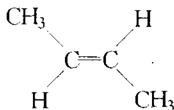
(2)角张力：任何原子都要使键角与键轨道的角相一致，例如 sp^3 杂化键角为 109.5°，与正常键角的任何偏差都会引起一种张力。希望恢复正常键角，这种张力称为角张力。例如：环丙烷距正常键角相差 50°，因此很容易使环打开，恢复正常键角。

(3)范氏张力：两个不成键的原子或基团当它们的距离小于范德华半径距离时，就互相排斥，这种由于相互接近而引起的斥力称为范氏张力。例如，环己烷有 3 个直键(见下图)。如直键上有较大取代基，其范德华半径之和超过直键之间的距离时就有范氏张力。

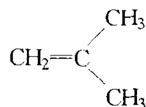


11. (1)6 个

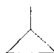




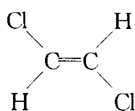
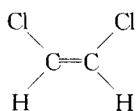




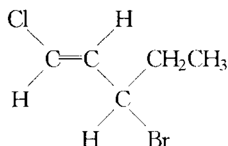
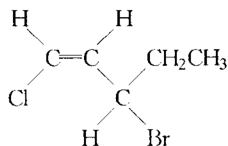
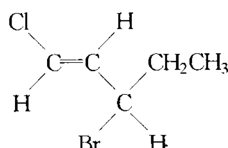
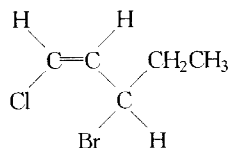




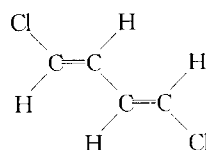
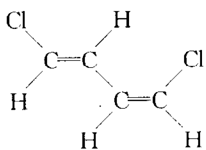
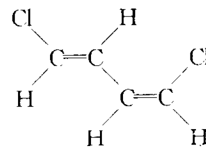
(2)(a)2 个

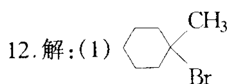
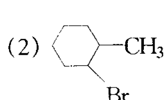



(b)4 个

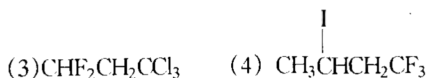





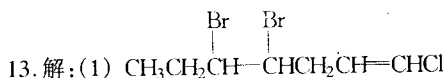
(c)3 个

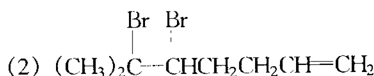
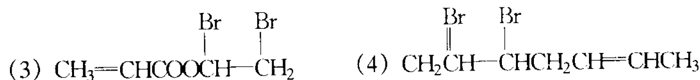




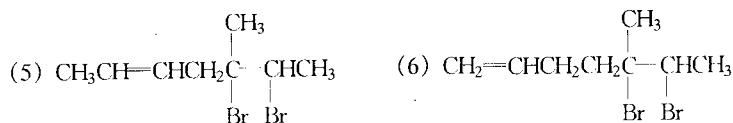
12.解:(1)  (2) 

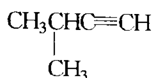
(3)$CHF_2CH_2CCl_3$ (4) $CH_3CH(I)CH_2CF_3$

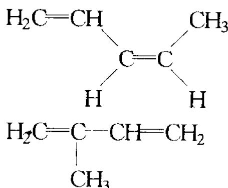
13.解:(1) 

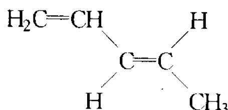
(2) 

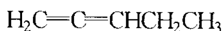
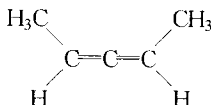
(3) (4)  

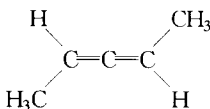
(5) (6) 

14. 解：$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$  



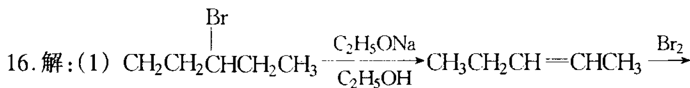
 

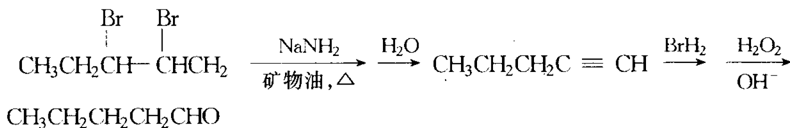


15. 解：(1)用溴，$CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 与 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$，褪色，$CH_3CH_2CH_2CH_3$ 与 $CH_2CH_2CH_2CH_2I$ 不褪色。

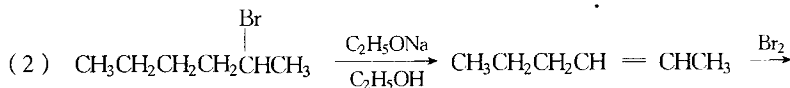
(2)用 $Ag(NH_3)_2^+$，$CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 反应生成 $CH_3CH_2C{\equiv}CAg$ 白色沉淀，而 $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 无此反应。

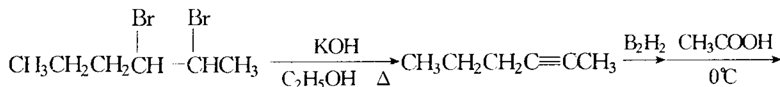
(3)用 $AgNO_3$ 和 C_2H_5OH 与 $CH_3CH_2CH_2CH_2I$ 能生成 AgI 黄色沉淀，而 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 无此反应。

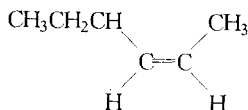
16. 解：(1) 



$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

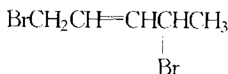
(2) 

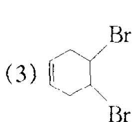
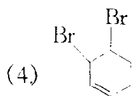
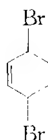




17. 解：(1) $BrCH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH{=}CH_2$

(2) $BrCH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH{=}CHCH_3$　　$CH_2{=}CHCHBrCHBr{-}CH_3$



(3) 　　(4) 　

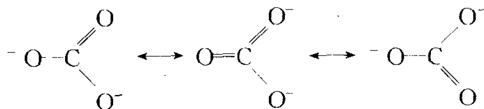
18. 解：(1)产物为 $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH-CH_2Br$，理由是：1,4-共轭体系以 1,4-共轭加成为主。

(2)产物为 $CH_3-\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}H-CH{=}CH-CH_2CH_3$，理由是：1,4-共轭体系以 1,4-共轭加成为主。

(3)产物为 $CH_2{=}CH-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3$，非共轭体系，亲电加成首先在电荷密度高的双键处发生。

(4)产物为 $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_2Br$，理由是：1,6 共轭体系以 1,6-共轭加成为主。

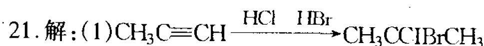
19. 解：碳酸根有 3 个等同的极限式，可表示为：

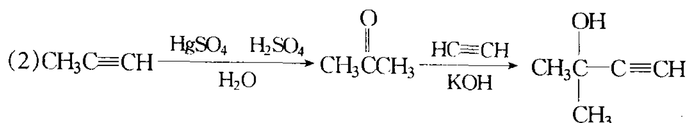


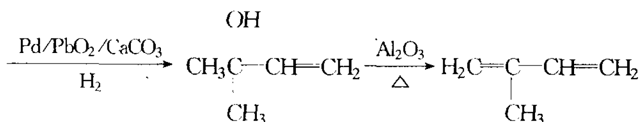
20. 解：因丙烯氯反应时形成的碳正离子比乙烯氯反应时形成的碳正离子稳定。

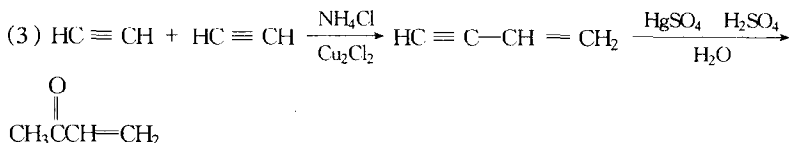
$CH_2{=}CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow {}^{+}CH_2-CH{=}CH_2$ 有两个等同的共振式，所以相对较稳定，$CH_2{=}\overset{+}{C}H$ 无共振式，不稳定。

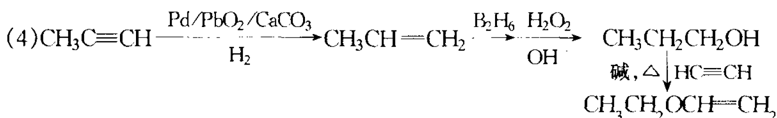
21. 解：

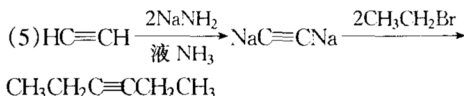


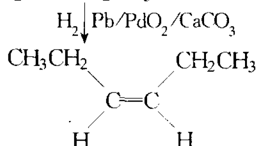


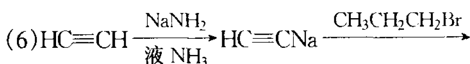


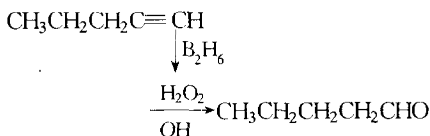


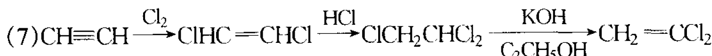












22. 解：(1)化合物的沸点与熔点都与它本身的结构有关，由于邻二甲苯，间二甲苯、对二甲苯的结构不同，所以它们的沸点和熔点都不同。

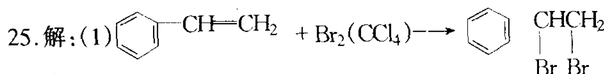
(2)液体沸点的高低取决于分子间的引力、分子间引力称为范德华引力，它包括静电引力，诱导力和色散力。液体化合物的分子间引力与分子量大小、分子

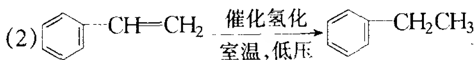
体积大小有关，由于邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的分子量相等、体积大小接近，所以它们的沸点差别不大。晶体的熔点也取决于分子间的作用力，但在晶体中，分子间的作用力不仅取决于分子的大小，还取决于分子的晶格排列，对称性好的分子排列紧密，紧密的排列必然导致分子间作用力的加强。由于邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯形成晶体时排列的紧密程度不同，所以它们的熔点差别较沸点大。

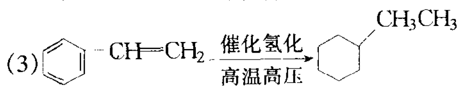
(3)对二甲苯的对称性最好，排列最整齐、最紧密，所以它的熔点比邻二甲苯、间二甲苯高。

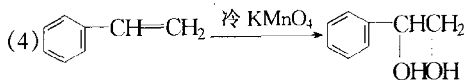
23. 解：因为苯的6个碳碳键都是由1个碳碳σ键和1个碳碳π键组成的，6个碳碳σ键均为CC形成，是相同的，6个碳碳π键为苯的3个成键轨道Ψ_1,Ψ_2,Ψ_3叠加而成，叠加的最后结果是π电子云在苯环上下对称均匀分布，所以6个碳碳π键也相同，将这两者综合起来，使苯的6个碳碳键键长相等。

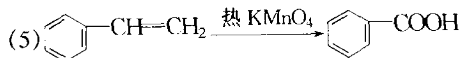
24. 解：因为苯的π键形成了一个封闭的共轭体系，使体系产生了2β的离域能，从而使苯趋于特别稳定。加成反应会破坏这种稳定的共轭体系，所以不易发生加成反应。

25. 解：(1)

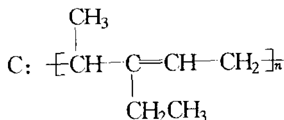
(2)

(3)

(4)

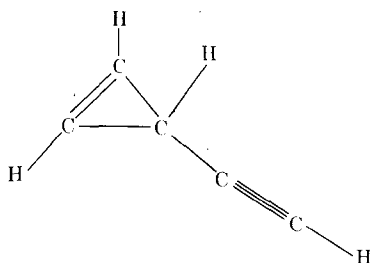
(5)

27. 

C: 

28. (1)C_5H_4

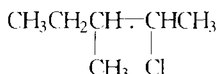
(2)如下图(只有一种可能结构；重键位置必须正确，而键角和立体结构则不要求)

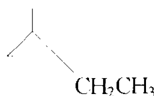


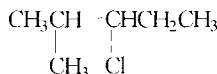
29.(1)A 的结构简式 B 的结构简式 $CH(CH_3)_2$ （各 2 分）

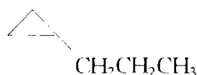
(2)结构简式 与 HCl 反应产物的结构简式

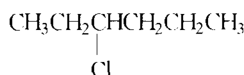




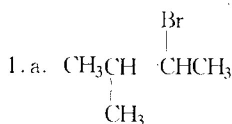


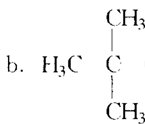


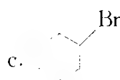


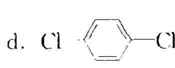


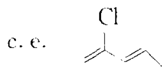
第二章　烃的衍生物

1.a. 

b. 

c. 

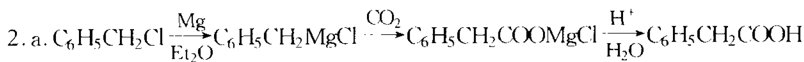
d. 

e. 

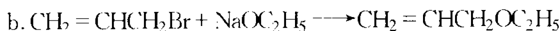
f. 2-碘丙烷　2-iodopropane　g. 三氯甲烷 trichloromethane or Chloroform

h. 1,2-二氯乙烷　1,2-dichloroethane　i. 3-氯-1-丙烯　3-chloro-1-propene

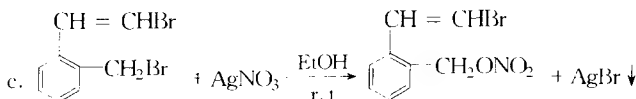
j. 1-氯-1-丙烯　1-chloro-1-propene

2.a. 

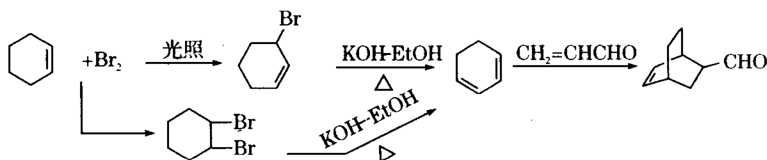
$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[Et_2O]{Mg} C_6H_5CH_2MgCl \xrightarrow{CO_2} C_6H_5CH_2COOMgCl \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5CH_2COOH$$

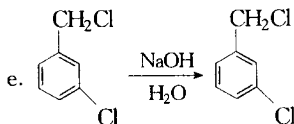
b. 

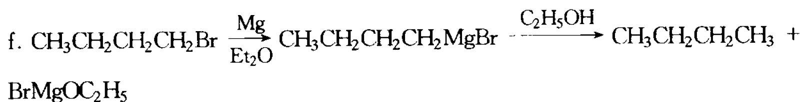
$$CH_2=CHCH_2Br + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_2=CHCH_2OC_2H_5$$

c. 

d.

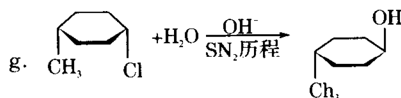


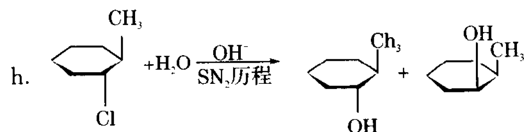


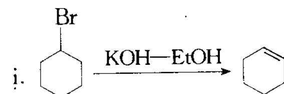


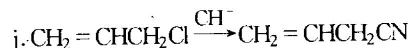
f. $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[Et_2O]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH_2CH_2CH_3$ +

$BrMgOC_2H_5$





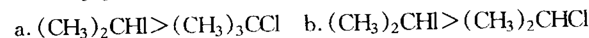




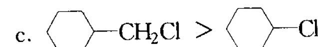
j. $CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow{CH^-} CH_2=CHCH_2CN$

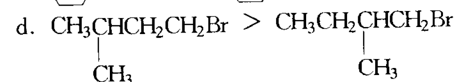


k. $(CH_3)_3Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3COH$

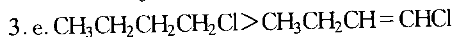


a. $(CH_3)_2CHI > (CH_3)_3CCl$　b. $(CH_3)_2CHI > (CH_3)_2CHCl$





d. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br > CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$



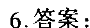
3. e. $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl > CH_3CH_2CH=CHCl$



4. b>c>a



5. 鉴别　a,b,d　$AgNO_3/EtOH$　c. Br_2



6. 答案：

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\overset{}{C}HCH_2Br} \xrightarrow[\triangle]{HOH-EtOH} \underset{\text{a.}}{CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH_2} \xrightarrow[H_2O]{H^+} \underset{\text{c.}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3}$$

a. $\xrightarrow{Br_2}$ $\underset{\text{d.}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-\underset{\displaystyle Br}{CH_2}}$

a. $\xrightarrow{HBr}$ $\underset{\text{c.}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-CH_3}$

a. $\xrightarrow{HOBr}$ $\underset{\text{e.}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\underset{\displaystyle Br}{CH_2}}$

7. 答案：

a. 环戊醇（OH） $\xrightarrow{CrO_3.Py_2}$ 环戊酮（O）

b. $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{浓\ H_2SO_4} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3\underset{\displaystyle Br}{CH}-\underset{\displaystyle Br}{CH_2} \xrightarrow[\triangle]{KOH/EtOH}$

$CH_3C\equiv CH$

c. A. $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{Na} \xrightarrow{(CH_3)_2CHBr} CH_3CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$

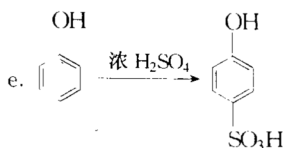
$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{\triangle,\ H^+} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3\overset{\displaystyle Br}{C}HCH_3$

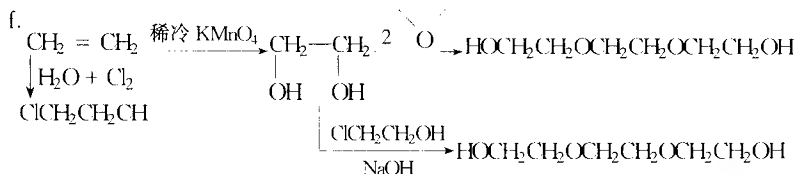
B. $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br$

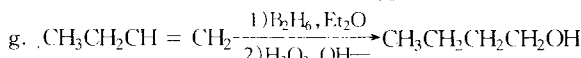
$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{\triangle,\ H^+} CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{HOH} CH_3\overset{\displaystyle OH}{C}HCH_3 \xrightarrow{Na} CH_3\overset{\displaystyle ONa}{C}HCH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} T.M$

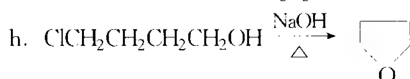
d. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[NaOH]{CH_3CH_2OH} CH_3CH_2CH=CH_2$

$\xrightarrow[H^+]{HOH} CH_3CH_2\overset{\displaystyle OH}{C}HCH_3$



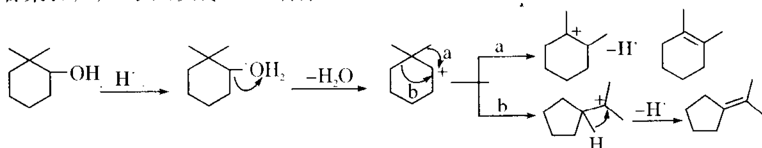


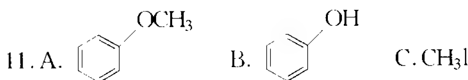


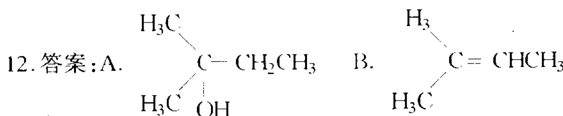


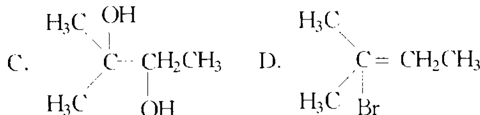
8. a. $Ag(NH_3)_2^+$　b. $FeCl_3$　c. 浓 H_2SO_4 和 $K_2Cr_2O_7$　d. 浓 H_2SO_4

9. 答案:a,b,d 可以形成　10. 答案:



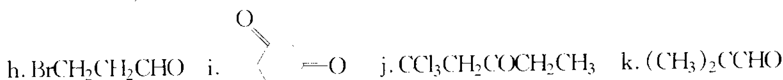
11. 

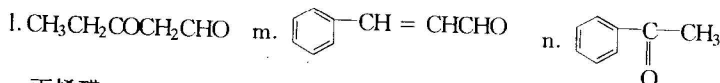
12. 答案: 



13. 答案:用 NaOH 水溶液萃取洗涤除去叔丁基酚

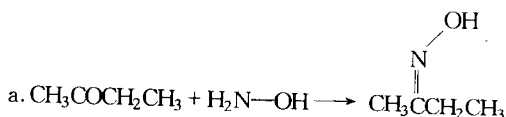
14. 答案:a. 异丁醛 2-甲基丙醛　b. 苯乙醛　c. 对甲基苯甲醛　d. 3-甲基-2-丁酮　e. 2,4-二甲基-3-戊酮　f. 间甲氧基苯甲醛　g. 3-甲基-2-丁烯醛

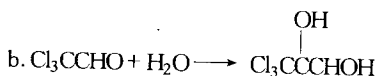


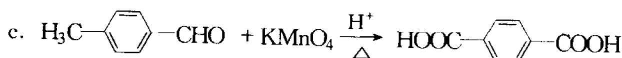

l. $CH_3CH_2COCH_2CHO$ m. n.

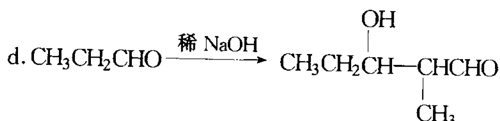
o. 丙烯醛 propenal p. 二苯甲酮 diphenyl Ketone

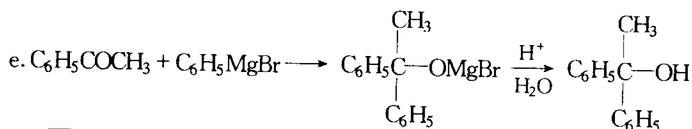
15. 答案：

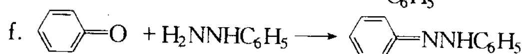


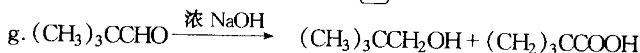


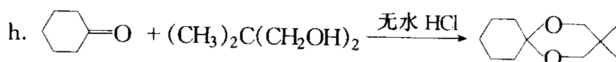


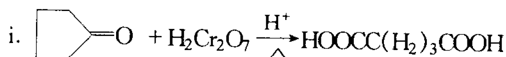




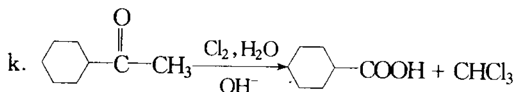


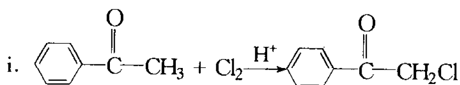


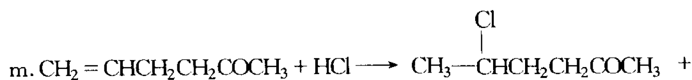


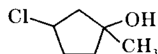




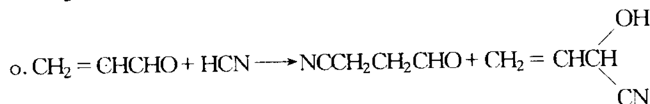


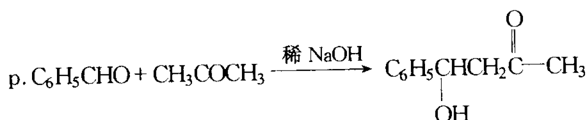




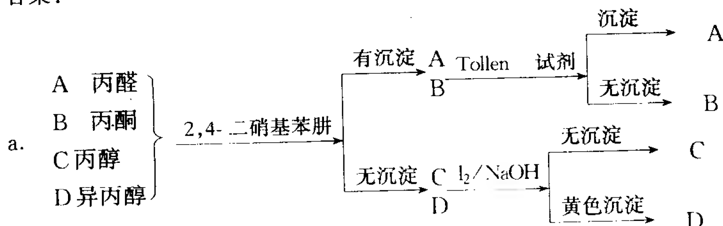


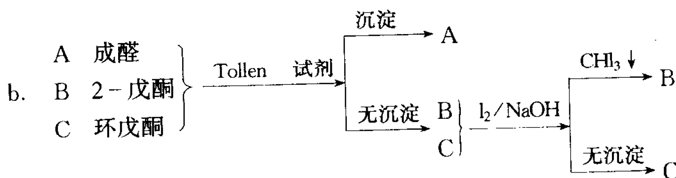




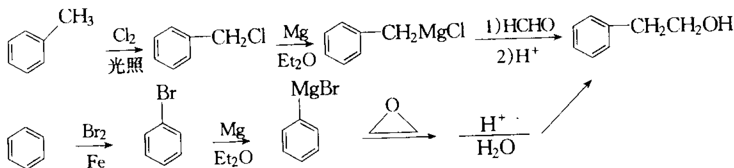


16. 答案：





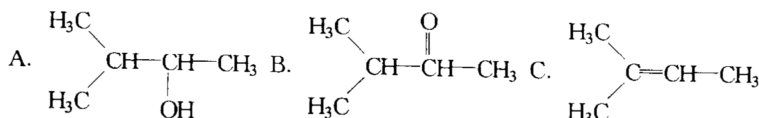
17. 答案：



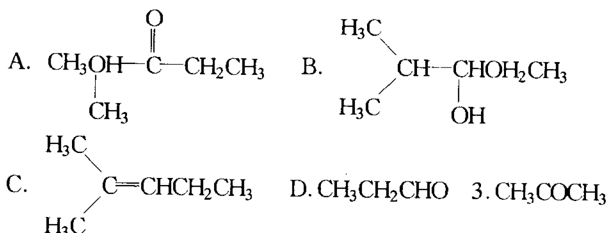
18. 答案：a. 缩酮 b. 半缩酮 c. d. 半缩醛

19. 答案：

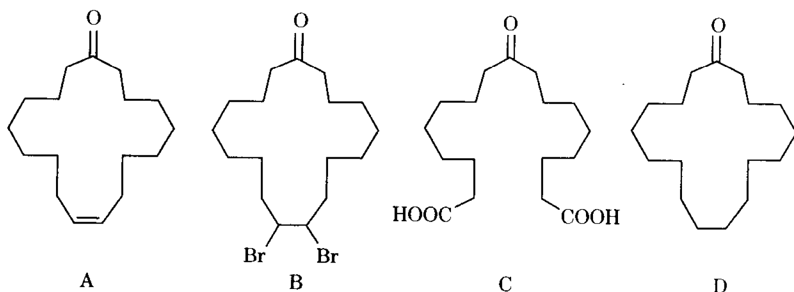




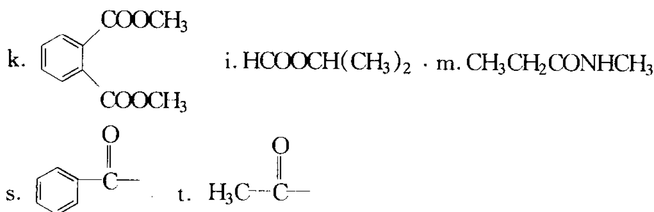
20. 答案:



21. 答案:



22. 答案:a. 2-甲基丙酸 （异丁酸 ）b. 邻羟基苯甲酸(水杨酸） c. 2-丁烯酸 d. 3-溴丁酸 e. 丁酰氯 f. 丁酸酐 g. 丙酸乙酯 h. 乙酸丙酯 i. 苯甲酰胺 j. 顺丁烯二酸



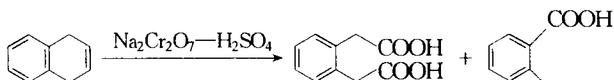
23. 答案:

酸性排序 g＞a＞b＞c≯f＞e＞h＞d

24. 答案:

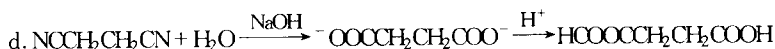
a. $KmnO_4$ b. $FeCl_3$ c. Br_2 or $KmnO_4$ d. ① $FeCl_3$ ② 2,4-二硝基苯肼或 I_2/NaOH

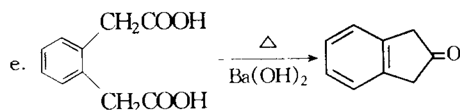
25.答案：

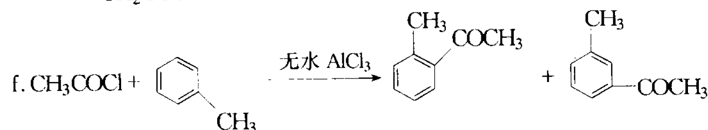


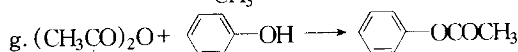


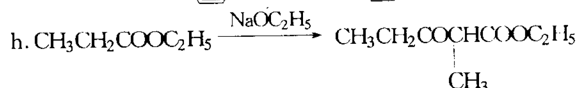


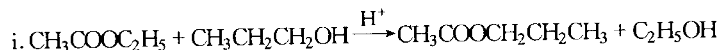


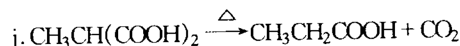


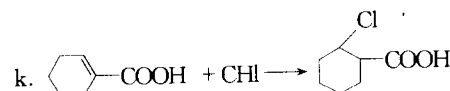


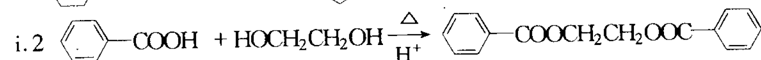


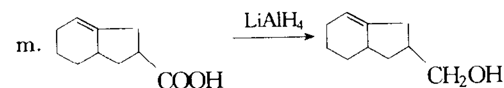


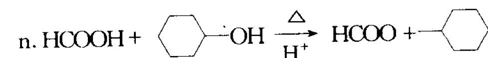


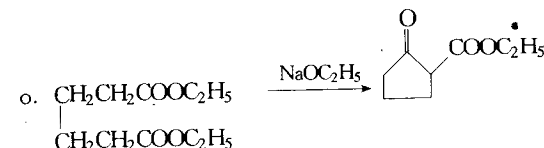


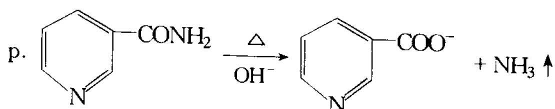


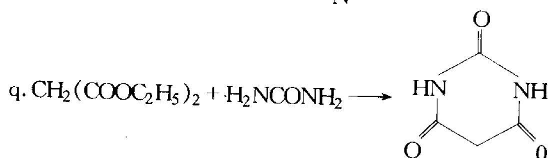




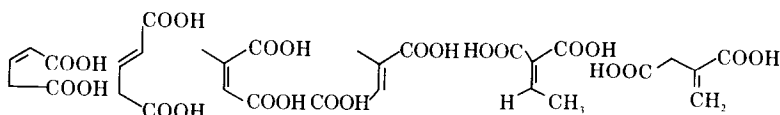






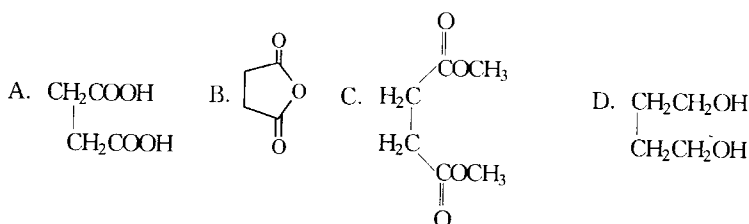


26. 答案：

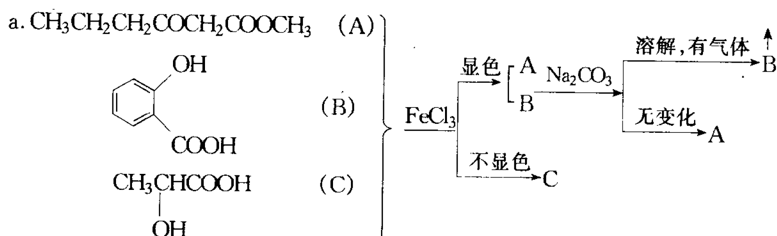


(Z)易成酐　(E)不易　(Z)易成酐　(E)不易成酐

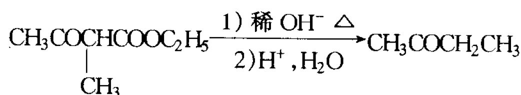
27. 答案：

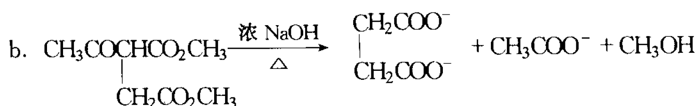


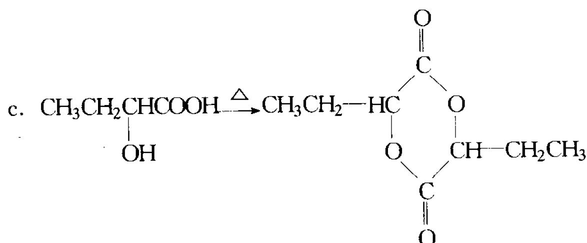
28. 答案：

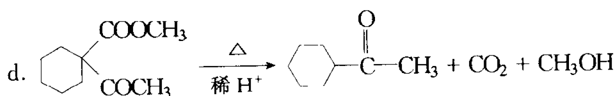


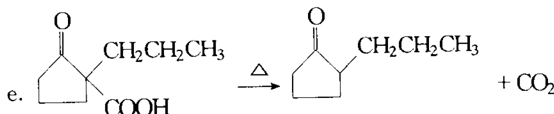
29. 答案：

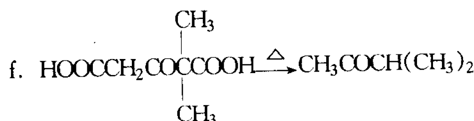


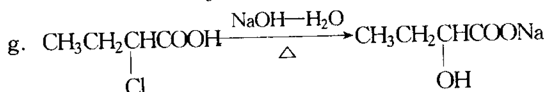

b. CH3COCHCO2CH3
CH2CO2CH3
浓 NaOH
△
CH2COO⁻
CH2COO⁻
+ CH3COO⁻ + CH3OH

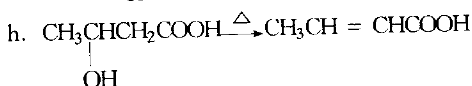

c. CH3CH2CHCOOH
OH
△
CH3CH2—HC
CH—CH2CH3

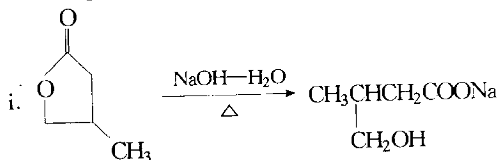

d.
COOCH3
COCH3
△
稀 H⁺
C—CH3 + CO2 + CH3OH

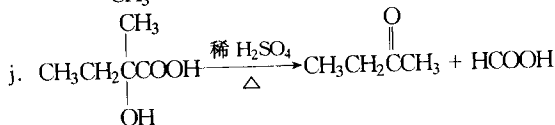

e.
CH2CH2CH3
COOH
△
CH2CH2CH3
+ CO2

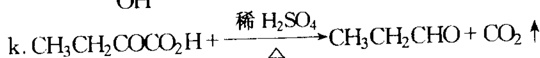

f. HOOCCH2COCCOOH
CH3
CH3
△
CH3COCH(CH3)2

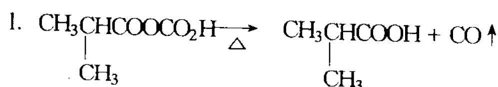

g. CH3CH2CHCOOH
Cl
NaOH—H2O
△
CH3CH2CHCOONa
OH

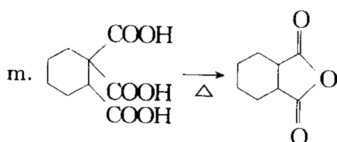

h. CH3CHCH2COOH
OH
△
CH3CH = CHCOOH

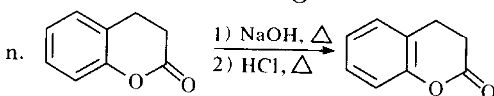

i.
CH3
NaOH—H2O
△
CH3CHCH2COONa
CH2OH

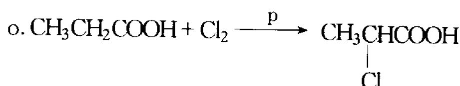

j. CH3CH2CCOOH
CH3
OH
稀 H2SO4
△
CH3CH2CCH3 + HCOOH


k. CH3CH2COCO2H +
稀 H2SO4
△
CH3CH2CHO + CO2 ↑

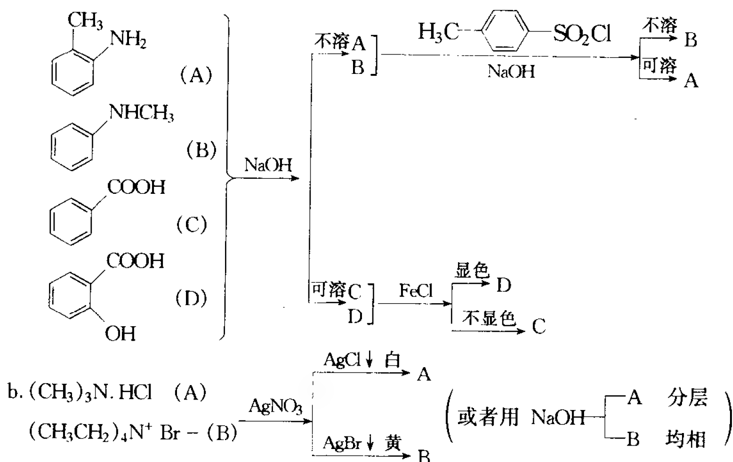






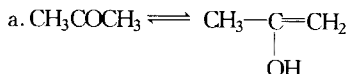


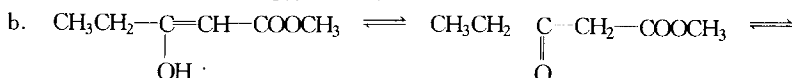
30. 答案:a,d 存在。但 a 的对映异构体在能常条件下很容易相互转化。
31. 答案:

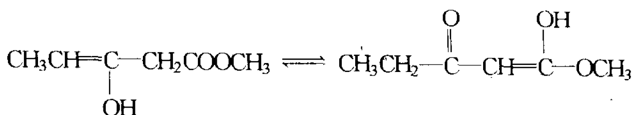


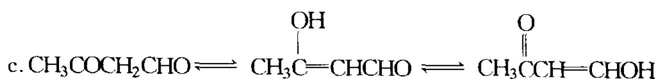
由于三甲胺 b.p.3℃,可能逸出,也可能产分溶于 NaOH,所以用 $AgNO_3$ 作鉴别较好.

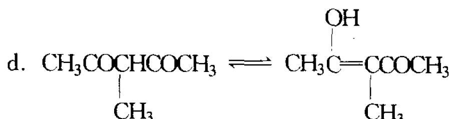
32. 答案:

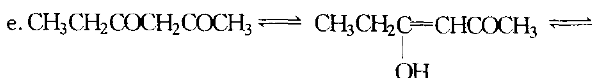


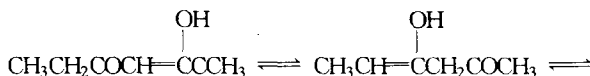




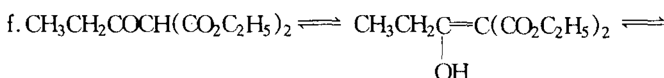


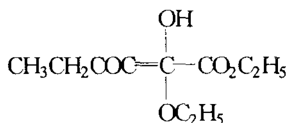


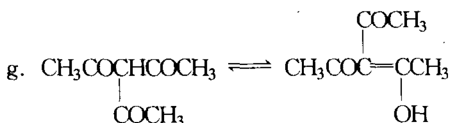


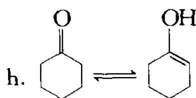


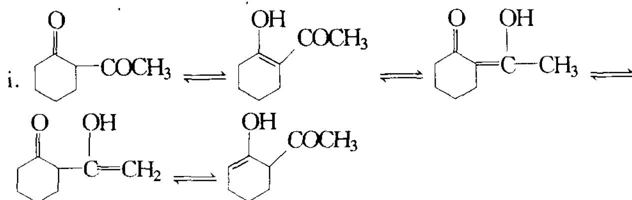












33.答案：

a, b, c, d, e, f

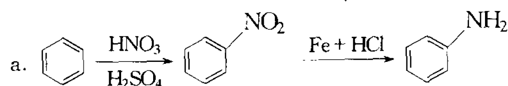
34.答案：

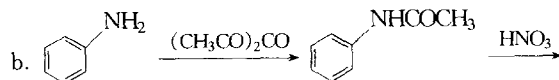
a. 因为在苄胺中，N未与苯环直接相连，其孤对电子不能与苯环共轭，所以碱性与烷基胺基本相似。

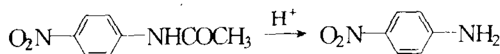
b. O_2N—⟨苯环⟩—NH_3 中，硝基具有强的吸电子效应。—NH_2 中N上孤对电子更多地偏向苯环，所以与苯胺相比，其碱性更弱。

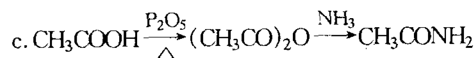
而 H_3C—⟨苯环⟩—NH_2 中，甲基具有一定的给电子效应，使—NH_2 中N上电子云密度增加，所以与苯胺相比，其碱性略强。

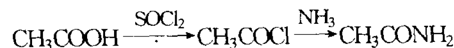
35.答案：





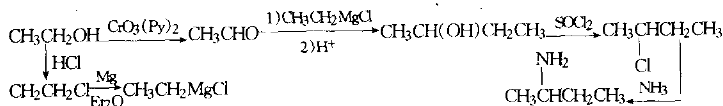


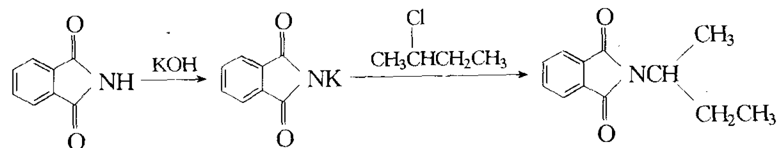


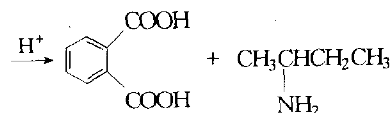




d.







e. NH_2 $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ $NHCOCH_3$

f. NO_2 $\xrightarrow{Fe+HCl}$ NH_2

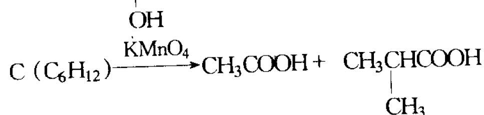
$\downarrow Br_2, Fe$

NO_2, Br $\xrightarrow{Fe+HCl}$ NH_2, Br $\xrightarrow[0-5℃]{NaNO_2+HCl}$ $N_2^+Cl^-$, Br

$\xrightarrow[弱 H^+]{NH_2}$ $N=N$, Br, NH_2

g. CH_3 $\xrightarrow{HNO_3}$ CH_3, O_2N $\xrightarrow{Fe+HCl}$ CH_3, H_2N

$\xrightarrow[0-5℃]{NaNO_2+HCl}$ $N_2 + Cl^+$, H_3C $\xrightarrow[OH^-]{OH}$



36. 答案：碱性　e>d>b>c> a

37. 答案：

$$\Omega=\frac{6\times2+2+1-15}{2}=0$$ 饱和胺

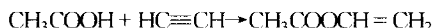
B 具有 $CH_3\underset{|}{C}HC_4H_9$（可进行碘仿反应）
OH

$C\ (C_6H_{12})\xrightarrow{KMnO_4}CH_3COOH+CH_3\underset{|}{C}HCOOH$
CH_3

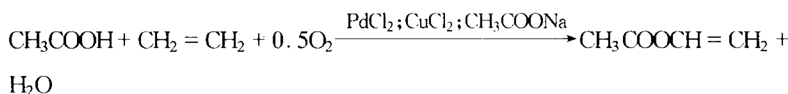
所以 C 为 $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)_2$

倒推回去 B $CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2$　A $CH_3CH(NH_2)CH_2CH(CH_3)_2$

38. 以制醋酸乙烯酯的原料为突破口，推出 B 的结构，继而根据其转化反应得出结果。醋酸乙烯酯可用醋酸与乙炔或乙烯相互作用制得：

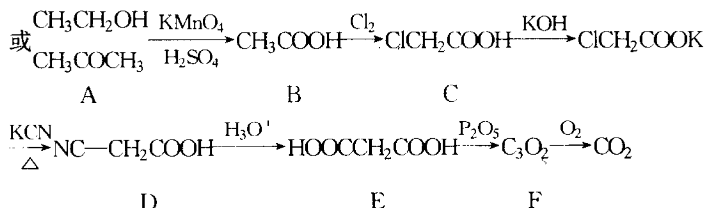


$CH_3COOH + HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3COOCH = CH_2$



$CH_3COOH + CH_2 = CH_2 + 0.5O_2 \xrightarrow{PdCl_2;CuCl_2;CH_3COONa} CH_3COOCH = CH_2 + H_2O$

乙烯或乙炔不能借助于酸性高锰酸钾溶液氧化制得，因此，物质 B 是醋酸，而物质 A 是乙醇（或丙酮）。

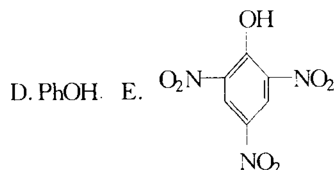


$\underset{A}{CH_3CH_2OH \text{ 或 } CH_3COCH_3} \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \underset{B}{CH_3COOH} \xrightarrow{Cl_2} \underset{C}{ClCH_2COOH} \xrightarrow{KOH} ClCH_2COOK$

$\xrightarrow[\triangle]{KCN} \underset{D}{NC{-}CH_2COOH} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{E}{HOOCCH_2COOH} \xrightarrow{P_2O_5} \underset{F}{C_3O_2} \xrightarrow{O_2} CO_2$

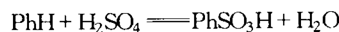
39. A. 苯环　B. OHC－CHO　C. $PhSO_3H$

D. PhOH　E.

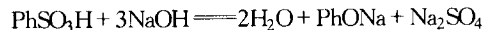


2. 

$C_6H_6 + 3O_3 + 3Zn = 3ZnO + 3OHC - CHO$



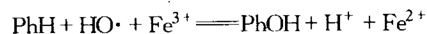
$PhH + H_2SO_4 = PhSO_3H + H_2O$



$PhSO_3H + 3NaOH = 2H_2O + PhONa + Na_2SO_4$

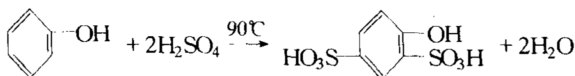


$PhONa + H^+ = PhOH + Na^+$

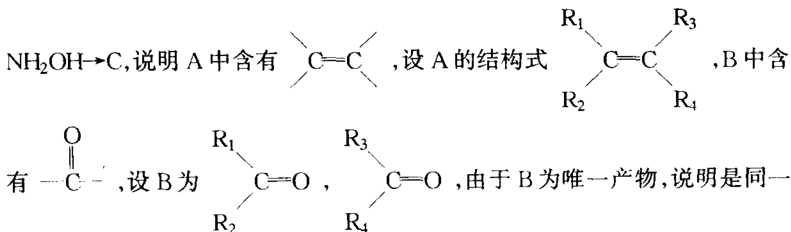


$PhH + HO\cdot + Fe^{3+} = PhOH + H^+ + Fe^{2+}$

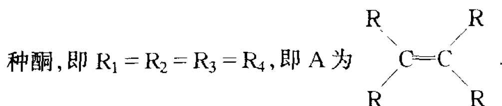
（自由基 HO·是在 Fe^{2+}、Fe^{3+} 离子存在下，在 H_2O_2 的连锁分解反应过程中生成的）



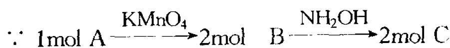
40. 燃烧有机物 A(100℃)时得到两种气体，CO_2 + H_2O(蒸气) = 7.73L (0.252mol)，冷却到23.5℃时只剩下CO_2，4.44 L(0.182mol)，H_2O 0.07mol 则 A 中：$W_C + W_H = = 2.324g$，此为燃烧前 A 的重量，故 A 中只含 C、H。A 可表示为 $C_{13}H_{10}$ 由于 A + $KMnO_4$→B(唯一产物)且 B + CCl_4/Br_2→不反应，B +



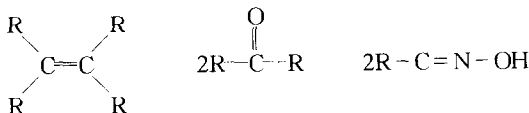
NH_2OH→C，说明 A 中含有 >C=C<，设 A 的结构式 $R_1R_2C=CR_3R_4$，B 中含有 —C(=O)—，设 B 为 $R_1R_2C=O$，$R_3R_4C=O$，由于 B 为唯一产物，说明是同一



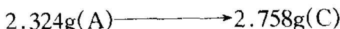
种酮，即 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$，即 A 为 $R_2C=CR_2$.



∵ 1mol A $\xrightarrow{KMnO_4}$ 2mol B $\xrightarrow{NH_2OH}$ 2mol C



$R_2C=CR_2$　　2R—C(=O)—R　　2R－C＝N－OH



2.324g(A) ⟶ 2.758g(C)

增加重量 $\Delta W = 2.758 - 2.324 = 0.434g$

∵ 从 A→C，增加的是 ＝N－OH，相当于 $\frac{0.434}{14+16+1} = 0.014(mol)$.

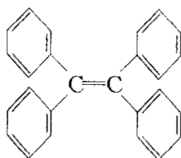
∴ A 的物质的量 $= \frac{0.014}{2} = 0.007(mol)$ A 的分子量为 $\frac{2.324}{0.007} = 332$

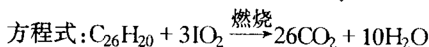
由 $(C_{13}H_{10})_x$ 得 $(13\times12+10\times1)x = 332, x = 2$

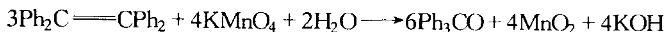
A 的分子式为 $C_{26}H_{20}$.

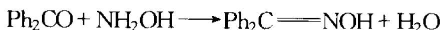
则 A 的不饱和度为 $(2\times26+2)-20/2 = 17$

减去一个 >C=C< 取代基 R 的不饱和度总和为 16，$R = C_{24}H_{20}/4 = C_6H_5$ 为苯基.

∴ A 的结构式为 


方程式：$C_{26}H_{20} + 31O_2 \xrightarrow{燃烧} 26CO_2 + 10H_2O$

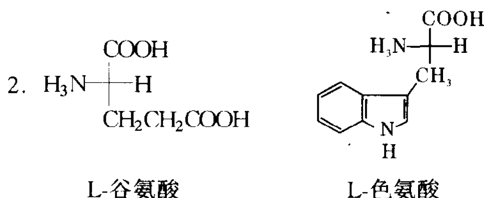

$3Ph_2C{=\!=}CPh_2 + 4KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 6Ph_3CO + 4MnO_2 + 4KOH$


$Ph_2CO + NH_2OH \longrightarrow Ph_2C{=\!=}NOH + H_2O$

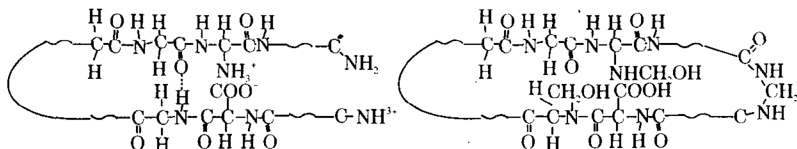
第三章　高分子

1. 略

2.



L-谷氨酸　　　　L-色氨酸



L-脯氨酸

3. 甘氨酸在不同 pH 时在水溶液中主要的存在形式为


pH = 2　　　$H_2\overset{+}{N}CH_2COOH$


pH = 4 或 8　　$H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$


pH = 11　　　$H_2NCH_2COO^-$

4. 酪氨酸的等电点小于 pH7，使它达到等电点应加酸

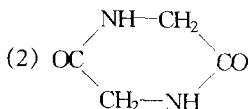
5. D　麦芽糖由二分子葡萄糖以 α-糖苷键连接而成；蔗糖由一分子葡萄糖与一分子果糖组成，既是葡萄糖昔又是果糖苷；乳糖则是由一分子 D-半乳糖和一分子葡萄糖组成的半乳糖苷。

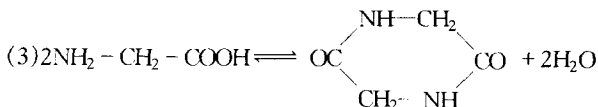
6. A　7. C　8. B

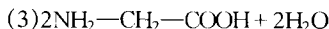
9. A　Ⅲ有两个氨基。等电点值最大；Ⅱ有二个羟基，等电点值最小；Ⅰ中甲基是给电子基，等电点值比Ⅳ大一点。

10.C　11.D

12.(1)$NH_2—CH_2—COOH$

(2) 

(3)



13.蛋白质(或多肽)；CH_2O;甲醛;制作(动物)标本(或保存尸体);食物中残余甲醛可与人体蛋白质发生同右图所示的反应而受害

附　　录

化学竞赛模拟试题一

第一题

1.M:Os　A:OsO_4　B:$KMnO_4$　C:Tc

2.$Os + 2O_2 = OsO_4$

3.OsO_4在乙醚或四氢呋喃中氧化烯烃可得顺式邻二醇

第二题

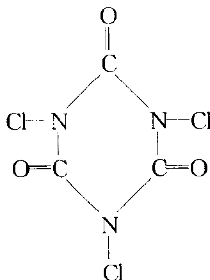
$2K_2Cr_2O_7 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$

$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$

$Cr_2O_3 + 7H_2O_2 = 2CrO_5 + 7H_2O$

第三题

1.



2.$C_3N_3O_3Cl_3 + 3H_2O = C_3H_3N_3O_3 + 3HClO$

3.三氯异氰尿酸与水反应生成$C_3H_3N_3O_3$后能继续水解生成碳酸氢铵。

第四题

1. $(BiO)_3(C_6H_5O_7)$

2. $3K_3Bi(C_6H_5O_7)_2 + 9HCl + 3H_2O = 9KCl + (BiO)_3(C_6H_5O_7)\downarrow + 5C_6H_8O_7$

3. 饭前服用果胶铋，因为此时胃酸最多，有利于果胶铋生成沉淀。饭后服用西咪替叮，此时果胶铋已经沉淀，不影响果胶铋的作用，且西咪替叮的作用也可发挥，阻止胃酸过量分泌，灼烧胃粘膜。

第五题

1. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

2. $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3. 40.04

第六题

1. PCl_5 — Br

2. (1) O CO_2H Br 88.3%

(2) O CO_2H Br $\xrightarrow{PCl_5}$ O COCl Br $\xrightarrow{NH_3}$ O $CONH_2$ Br

(3) Br_2—NaOH 或者次氯酸

第七题

1. 面心立方　图略

2. $Ni^{3+} + 6CO = [Ni(CO)_6]^{3+} \quad 6O^{2-} + [Ni(CO)_6]^{3+} = 6CO_2 + Ni^{3+}$

3. $YBa_2Cu_3O_7$

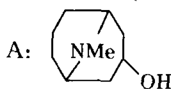
第八题 1. $\lg p = -\frac{1425.7}{T} + 10.4435 = -\frac{1871.2}{T} + 12.7165$

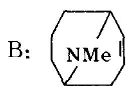
$T = 195.99K \quad p = 1476Pa$

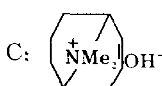
2. $T = 262.18K$

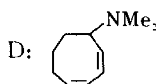
3. 常温常压下，当 $SO_2(s)$ 或 $SO_2(l)$ 的蒸气压大于 1atm 时，就会转化为 $SO_2(g)$，而此条件下，$SO_2(l)$ 与 $SO_2(s)$ 的蒸气压，升华压都大到几个至几十个大气压，$SO_2(s)$ 与 $SO_2(l)$ 早已转变为 $SO_2(g)$ 了。可知常温常压下 SO_2 的稳定状态为气态。

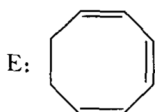
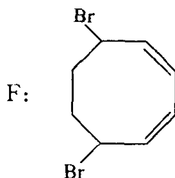
第九题

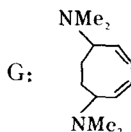
A: 

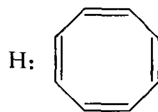
B: 

C: 

D: 

E: 
F: 

G: 

H: 



第十题

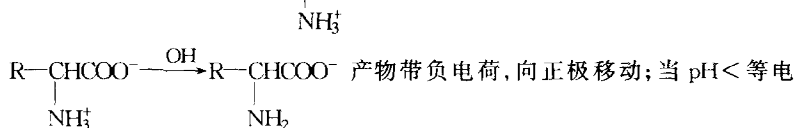
1. 正极　负极　正极　正极

因为氨基酸在等电点时电中性，对水的亲和力小于其正负离子

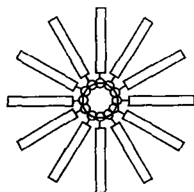
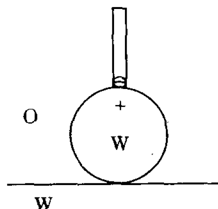
加入等电点时，氨基酸为 $R-CH(NH_3^+)COO^-$，当 pH＞等电点，

$R-CH(NH_3^+)COO^- \xrightarrow{OH^-} R-CH(NH_2)COO^-$ 产物带负电荷，向正极移动；当 pH＜等电点，$R-CH(NH_3^+)COO^- \xrightarrow{H^+} R-CH(NH_3^+)COOH$ 产物带正电荷，向负极移动。因此，缬氨酸，赖氨酸，谷氨酸带负电荷，向正极移动。丝氨酸 pH＝1＜5.68，带正电荷，向负极移动。

2.



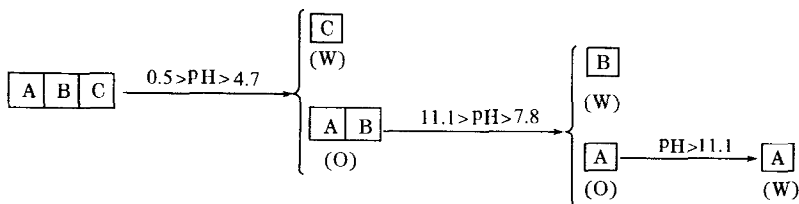
3. (1)

(2) A、B、C

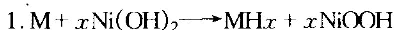
(3) 根据蛋白质等电点 PI 与 pH 之关系，分步调升 pH，C、B、A 依次进入水相，达

到分离的目的,这就是生物工程中蛋白质微乳分离的新技术。

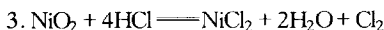


化学竞赛模拟试题二

第一题


1. $M + xNi(OH)_2 \longrightarrow MHx + xNiOOH$

2. 略

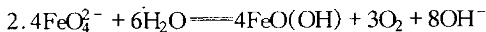

3. $NiO_2 + 4HCl = NiCl_2 + 2H_2O + Cl_2$

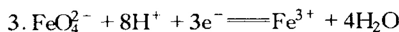
第二题

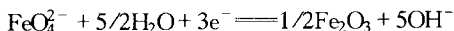
苯二酚在双氧水的作用下能够氧化成醌,其中的羰基能够和苯二胺反应生成腙,最终根据比例的不同生成大小不同的共轭体系,从而体现出不同的颜色

第三题

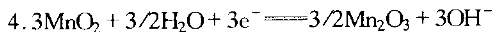
1. $3d^64s^2$　+8　Fe 的原子半径小于 Os,所以 Fe 原子中的原子核对价电子的吸引力强,形成高氧化态难。

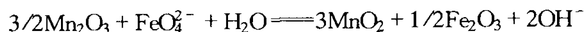

2. $4FeO_4^{2-} + 6H_2O = 4FeO(OH) + 3O_2 + 8OH^-$


3. $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$


$FeO_4^{2-} + 5/2H_2O + 3e^- = 1/2Fe_2O_3 + 5OH^-$

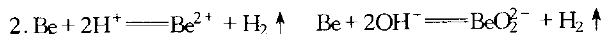
$>$　碱性　是能使 Ni^{2+}、Co^{2+} 沉淀降低电解液中的 Ni^{2+}、Co^{2+} 浓度,减少它们对 Fe(VI)酸盐分解反应的催化作用提高 Fe(VI)酸盐的稳定性

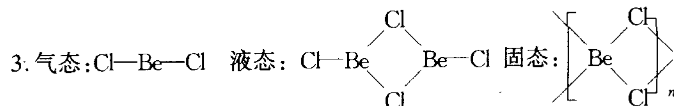

4. $3MnO_2 + 3/2H_2O + 3e^- = 3/2Mn_2O_3 + 3OH^-$


$3/2Mn_2O_3 + FeO_4^{2-} + H_2O = 3MnO_2 + 1/2Fe_2O_3 + 2OH^-$

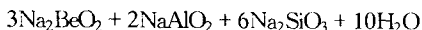
第四题


1. Be　^{9}Be

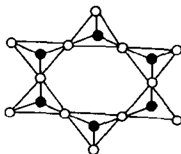

2. $Be + 2H^+ = Be^{2+} + H_2\uparrow$　$Be + 2OH^- = BeO_2^{2-} + H_2\uparrow$




4. Be_3　Al_2　Si_6　O_{18} 或 $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$　$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 20NaOH =$



$3Na_2BeO_2 + 2NaAlO_2 + 6Na_2SiO_3 + 10H_2O$



第五题

假设原始青霉素 G 的浓度为 c，这样原始青霉素 F 的浓度为 $0.1c$

1. 经过一次萃取后，假设磷酸盐水溶液残留 G 为 x mol/L，

   醚中 G 的浓度/磷酸水溶液中 G 的浓度 $=0.34=(c-x)/x$

   $c-x=0.34x$

   $x/c=1/1.34=0.75=75\%$ 回收率

   设磷酸盐水溶液里残留 F 为 y mol/L

   醚中 F 的浓度/磷酸水溶液中 F 的浓度 $=0.68=(0.1c-y)/y$

   $y=0.06c$

   $y/x=8.0\%$，即含 8.0% 杂质

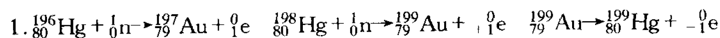
2. 两次萃取

   $(1/1.34)^2=0.56$，对于 G 有 56% 回收率

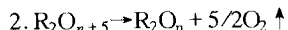
   $(1/1.68)^2=0.35$，对于 F 有 35% 回收率

   35% 的 $0.1c$ 为 $0.035c$，杂质百分含量 $0.035c/0.56c\times100\%=6.4\%$

第六题



1. ${}^{196}_{80}Hg + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{197}_{79}Au + {}^{0}_{1}e$　${}^{198}_{80}Hg + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{199}_{79}Au + {}^{0}_{+1}e$　${}^{199}_{79}Au \rightarrow {}^{199}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e$



2. $R_2O_{n+5} \rightarrow R_2O_n + 5/2O_2\uparrow$

   设 R_2O_{n+5} 摩尔质量为 X，则 $0.361X=80(5/2O_2)$

   $X=221.8g\cdot mol^{-1}$

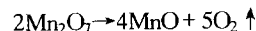
   R_2O_n 摩尔质量 $141.8\ g\cdot mol^{-1}$

   若 $n=1$　　$X=63.1g\cdot mol^{-1}$　　(Cu?)

   $n=2$　　$X=55.1g\cdot mol^{-1}$　　(Mn?)

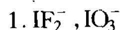
   $n=3$　　$X=47.1g\cdot mol^{-1}$　　(Ti?)

   其中只有 Mn 符合题意

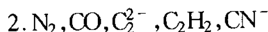


   $2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO + 5O_2\uparrow$

第七题



1. IF_2^-，IO_3^-

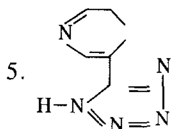


2. N_2，CO，C_2^{2-}，C_2H_2，CN^-




3. $C_2O_4^{2-}$

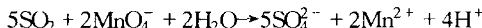
4. 4,4

5. 

第八题

1. A: SO_mX_n, X = F、Cl、Br、I 之一或几种，∴A 为卤氧化硫，∴A 与水的反应可能是：$SOX_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + X^-$ 或 $SO_2X_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + X^-$（不可能是氧化还原反应），由①、②、③、④、⑤知：A 可能是 $SOCl_2$、SOClBr 或 $SOBr_2$。由⑤的反应现象无 I_3^- 色出现并不能判断无 I^-，因为有：$I_2 + SO_3^{2-} \rightarrow I^- + SO_4^{2-}$。

2. 若 A 为 SOX_2，则水解产生 SO_2：$SOX_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HX$；


$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$

若为 SO_2X_2，则水解：$SO_2X_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + X^-$

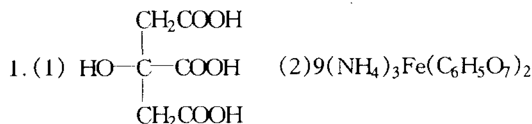
3. 初步判断有无 I_3^- 离子，其离子方程式为：$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$。需要指出的是：由⑤的反应现象无 I_3^- 色出现并不能判断无 I^-，因为有：$I_2 + SO_3^{2-} \rightarrow I^- + SO_4^{2-}$。

4. A 可能是 $SOCl_2$、SOClBr 或 $SOBr_2$。

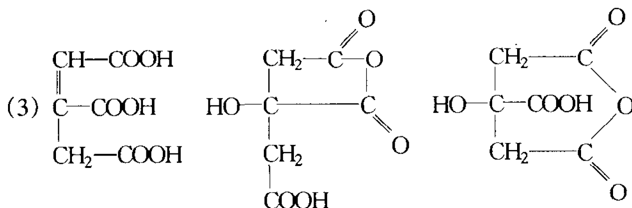
5. 最后经计算 A 为 SOClBr。若 A 为 $SOBr_2$，经计算可得沉淀 1.29g；而 A 为 SOClBr，可得沉淀 1.45g。

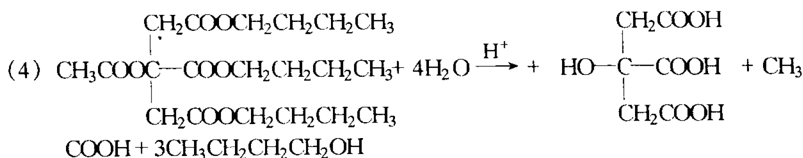

6. $SOClBr + H_2O = SO_2 + HCl + HBr$

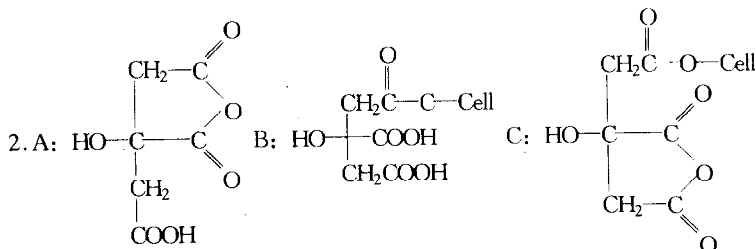
第九题

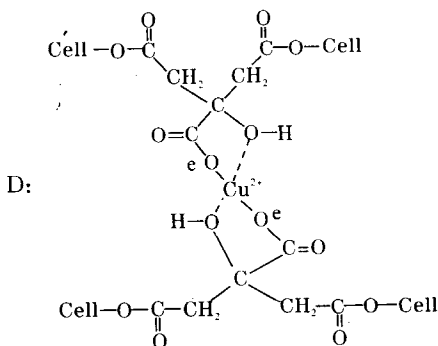

1. (1) $HO—C(CH_2COOH)_2—COOH$ (2) $9(NH_4)_3Fe(C_6H_5O_7)_2$

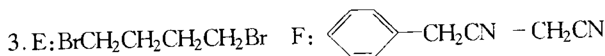
(3)

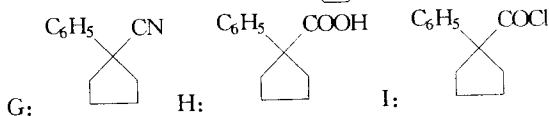




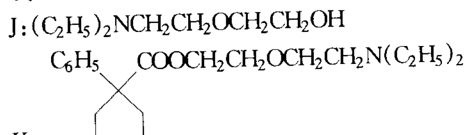








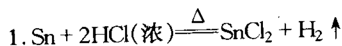
J: $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$



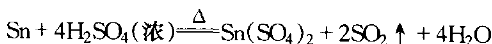
第十题

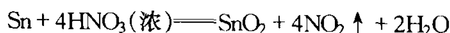
1. ①减小 ②增大 ③增大 2. 变小，增加，降低，增

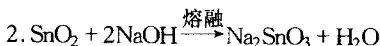
第十一题



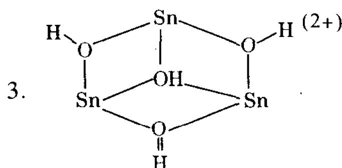
1. $Sn + 2HCl(浓) \xlongequal{\Delta} SnCl_2 + H_2\uparrow$


$Sn + 4H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\Delta} Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$


$Sn + 4HNO_3(浓) = SnO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$

2. 
$SnO_2 + 2NaOH \xrightarrow{熔融} Na_2SnO_3 + H_2O$


$SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S \xrightarrow{熔融} Na_2SnS_3 + 2CO_2 + Na_2SO_4$

3. 

4. 
(1) $SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl$ 或 $SnCl_4 + (x+2)H_2O = SnO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4HCl$

(2) $KMnO_4$(MnO_2不正确)

(3)等 Cl_2排掉整套装置中的空气

(4)3 号饱和 NaCl,4 号浓 H_2SO_4,6 号浓 H_2SO_4,8 号 NaOH

(5)2# 5# 7# 作缓冲用

(6)NaOH 溶液

化学竞赛模拟试题三

第一题

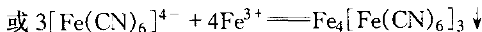
1. $2Hg + 2HClO = Hg_2OCl_2 + H_2O$;反应得到的含汞产物的中文名称为碱式氯化汞(或氯氧化汞)。注:Hg_2OCl_2也可写成 $HgO \cdot HgCl_2$或 $HgCl_2 \cdot HgO$。

2. 
$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

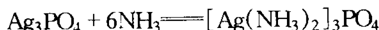
3. 
$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2\uparrow + 2H_2O$

4. 
$HCN + KOH = KCN + H_2O \quad Fe^{2+} + 6CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$


$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$


或 $3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$

5. 
$3AgNO_3 + 2Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4\downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaNO_3$


$Ag_3PO_4 + 6NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3PO_4$

第二题

1. LiF(注意:不要错误认为沉淀为卤化银,烘干分解为银,其实其相对分子质量只有 25.8,而卤离子只能是氟离子,自然另一种为锂离子,可能反应为:$AgF + LiNO_3 = LiF\downarrow + AgNO_3$,AgF 是可溶的)。

2. 1-丙硫醇;乙硫羰酸

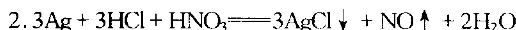
3. 嘴唇表面的 pH 值接近 7



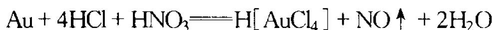
4. 加入 Fe^{3+}，利用生成络合物 FeF_6^{3+}；或往污水中加入石灰乳（或硫酸钙），利用生成 CaF_2 沉淀。

第三题

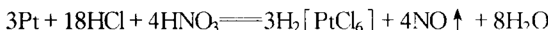
1. 根据金属活动性顺序（或标准电极电势），Cu 最先失去电子，以 Cu^{2+} 进入溶液，而 Au、Ag、Pt 从阳极上脱落，形成阳极泥。



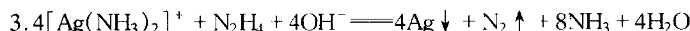
2. $3Ag + 3HCl + HNO_3 = 3AgCl\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$



$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$



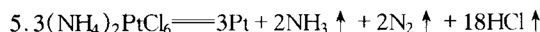
$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$



3. $4[Ag(NH_3)_2]^+ + N_2H_4 + 4OH^- = 4Ag\downarrow + N_2\uparrow + 8NH_3 + 4H_2O$

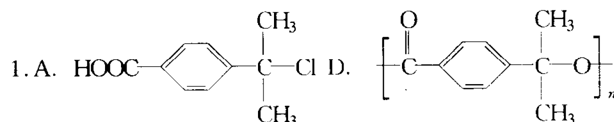


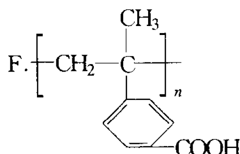
4. $2[AuCl_4]^- + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au\downarrow + 3HSO_4^- + 8Cl^- + 9H^+$

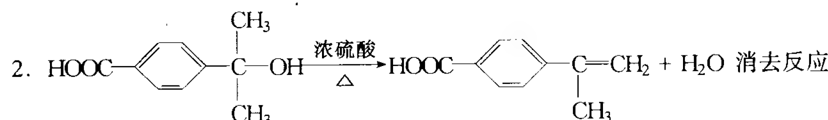


5. $3(NH_4)_2PtCl_6 = 3Pt + 2NH_3\uparrow + 2N_2\uparrow + 18HCl\uparrow$

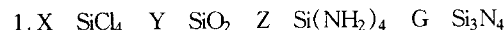
第四题







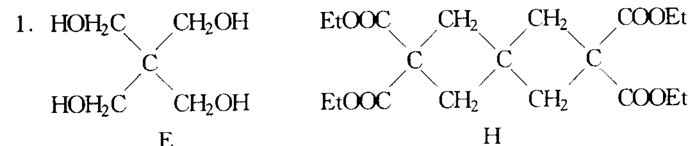
第五题

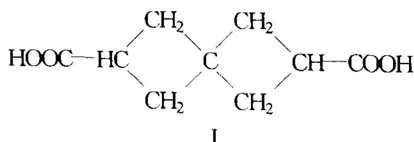


1. X $SiCl_4$　Y SiO_2　Z $Si(NH_2)_4$　G Si_3N_4

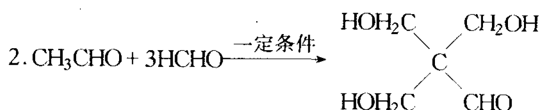
2. 耐磨材料，耐高温材料。Si_3N_4 是原子晶体，其中 Si－N 键的键能大，键长短，因此该晶体的熔点高，硬度大。

第六题（8 分）

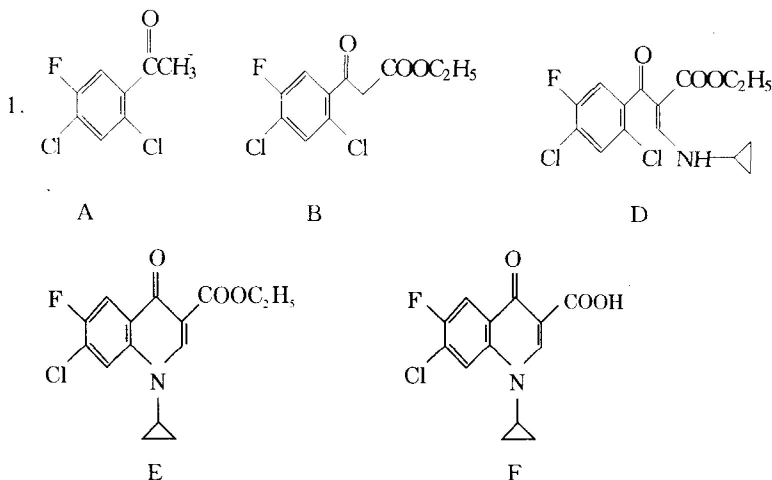




I

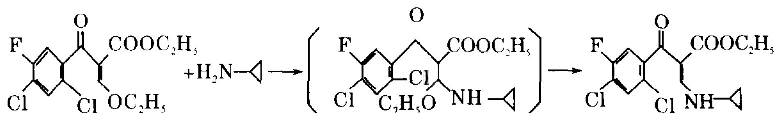


第七题

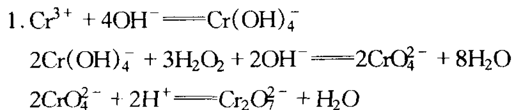


2. A分子中受一个羰基影响的α-氢酸性较小，故需用强碱NaH才能使α-氢离去。B分子中受两个羰基影响的活性亚甲基的氢酸性较强，利用乙醇钠即可使其离去。

3. 由C转变成D，是按加成、消除两步反应进行的。

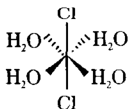


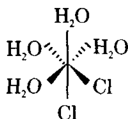
第八题





2.配离子为$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$。有两种结构，Cl 在邻位和对位：





第九题

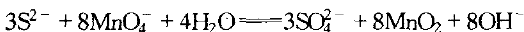


1.1:2　2.$7Cl_2 + 14NaOH = 2NaClO_3 + NaClO + 11NaCl + 7H_2O$

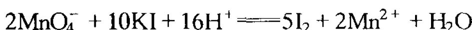
3.0.2mol/L，0.4mol/L，2.2mol/L.

化学竞赛模拟试题四

第一题



$3S^{2-} + 8MnO_4^- + 4H_2O = 3SO_4^{2-} + 8MnO_2 + 8OH^-$



$2MnO_4^- + 10KI + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + H_2O$



$Na_2S \sim MnO_4^- \sim I_2 \sim S_2O_3^{2-}$

　3　　8

　　　2　　5

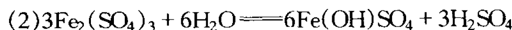
　　　　　1　　2

$Na_2S\% = \frac{3}{8} - \left[(0.02000 \times 25.00) - \left(\frac{2}{5} \times \frac{1}{2}(0.1000 \times 7.50)\right)\right] \times 10^3 \times \frac{78}{0.5000} \times$
$100\% = 2.05\%$(三位有效数字)

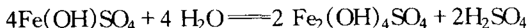
第二题



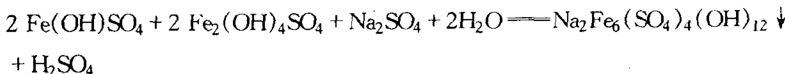
(1)$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$



(2)$3Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 6Fe(OH)SO_4 + 3H_2SO_4$



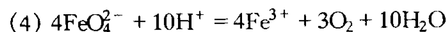
$4Fe(OH)SO_4 + 4H_2O = 2Fe_2(OH)_4SO_4 + 2H_2SO_4$



$2Fe(OH)SO_4 + 2Fe_2(OH)_4SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O = Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}\downarrow + H_2SO_4$



(3) $Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$



(4) $4FeO_4^{2-} + 10H^+ = 4Fe^{3+} + 3O_2 + 10H_2O$

第三题

(1)血液中总物质的量 $n = \frac{pV}{RT} = \frac{101 \times 0.0122}{8.314 \times 298} = 4.98 \times 10^{-4}$mol

总浓度 $c_{H_2CO_3} + c_{HCO_3^-} = 0.0249$

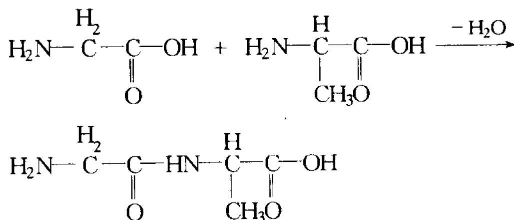
对于缓冲溶液 $pH = pKa_1 + \lg\left(\frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}}\right)$则 $\lg\left(\frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}}\right) = 1.12$;$\frac{c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}} = 13.5$

所以 $c_{H_2CO_3} = 0.0017mol/L$;$c_{HCO_3^-} = 0.0232mol/L$。

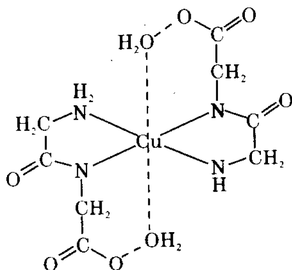
(2)$\frac{p_{CO_2}}{101KPa}0.0017/0.031$　$p_{CO_2} = 5.5KPa$

第四题

(1)



(2)Cu(Ⅱ)sp^3d^2杂化,八面体构型,有两个分子内氢键。



第五题

(1)$\Delta_r H_m^\ominus = -285.8K\cdot J\cdot mol^{-1}$

$\Delta r S_m^\ominus = -163.2J\cdot K^{-1}$

(2)$\Delta_r G_m^\ominus = -237.1K\cdot J\cdot mol^{-1}$

$K_a^\ominus = 3.400\times 10^{41}$

(3)$\Delta_r H_{m\,498.2}^\ominus = -243.2K\cdot J\cdot mol^{-1}$

(4)$T = 1126K$　$\Delta S > 0$

第六题

(1)Hg:$1.906\times 10^{-2}g\cdot m^{-3} > 1\times 10^{-5}g\cdot m^{-3}$　超过

(2)$\Delta_r G_m = -50.58K\cdot J\cdot mol^{-1} < 0$　达不到平衡,能除尽



第七题

(1) $E_A = 0.0470(V)$　$\Delta_r G_{mA} = -9071J < 0$；空气中的氧气能氧化碱性溶液中的银。如果银表面生成致密的氧化膜可以阻止银的进一步氧化。加入大量的 CN^-，可证明 $E_B > E_A$，即 $\Delta_r H_{mB} < \Delta_r G_{mA}$，反应的热力学趋势更大，但产物为 $Ag(CN)_2^-$。

(2) $T = 466.1K$

第八题

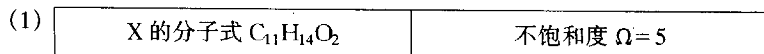
A 顺-4-辛烯	B O (3S,4R)－3,4-环氧辛烷 or (3R,4S)－3,4-环氧辛烷	C C_3H_7: H—OH, HO—H, C_3H_7 + C_3H_7: HO—H, H—OH, C_3H_7 (2R,3R)－2,3－辛二醇 and (2S,3S)－2,3－辛二醇
D C_3H_7: H—OH, H—OH, C_3H_7 (2R,3S)－2,3－辛二醇 or (2S,3R)－2,3－辛二醇	E C_3H_7: H—OH, C_4H_9 + C_3H_7: H—OH, C_4H_9 R-4-辛醇 and S-4-辛醇	

第九题

S O	T O, Br	U O	V HO, CH_3
W O, CHO	X O, COOH	Y COOH	

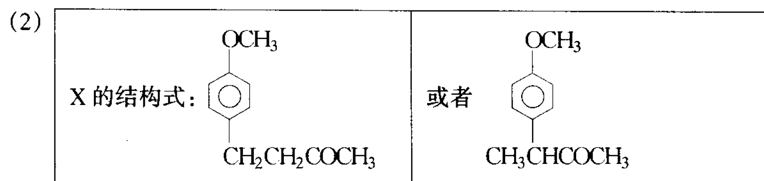
第十题

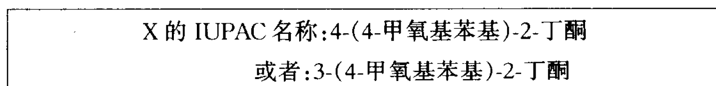
(1)



X 的分子式 $C_{11}H_{14}O_2$	不饱和度 Ω=5

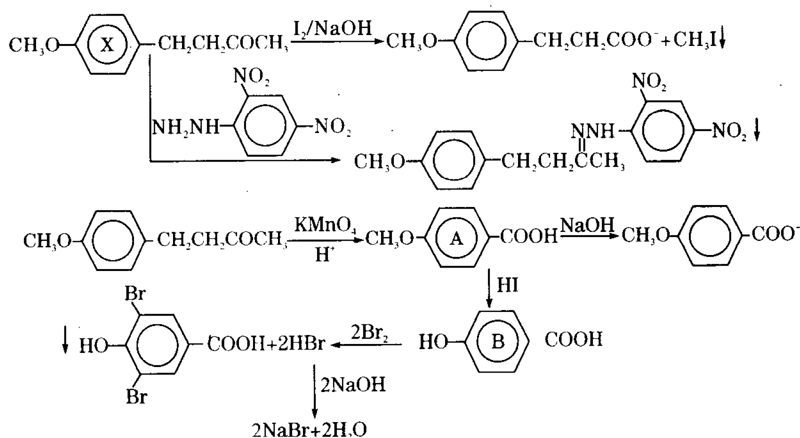
(2)





X 的 IUPAC 名称:4-(4-甲氧基苯基)-2-丁酮
或者:3-(4-甲氧基苯基)-2-丁酮

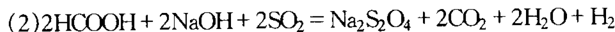
(3)



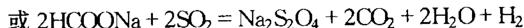
化学竞赛模拟试题五

第一题

(1)连二亚硫酸钠



(2)$2HCOOH + 2NaOH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O + H_2$

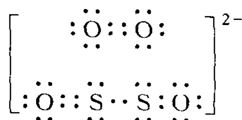


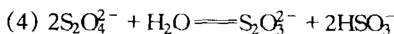
或 $2HCOONa + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O + H_2$

甲醇可以降低水溶液的极性,使易溶于水的物质(保险粉)从溶剂(水)中结晶出来。

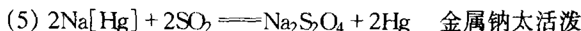
(3)$S_2O_4^{2-}$ 可以看成是由两个 SO_2^- 原子团通过 S—S 键合而成,各带一个电子,硫

以 sp^3 杂化有一对孤对电子，六个原子不共面，5 个 σ 键，2 个 Π_3^3 键。



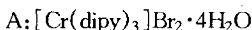


(4) $2S_2O_4^{2-} + H_2O \xlongequal{} S_2O_5^{2-} + 2HSO_3^-$

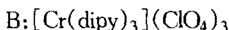


(5) $2Na[Hg] + 2SO_2 \xlongequal{} Na_2S_2O_4 + 2Hg$　金属钠太活泼

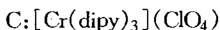
第二题



A: $[Cr(dipy)_3]Br_2 \cdot 4H_2O$



B: $[Cr(dipy)_3](ClO_4)_3$



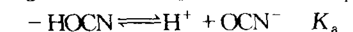
C: $[Cr(dipy)_3](ClO_4)$

A、B、C 中未成对电子数目分别是 2、3、1 个；都是 d^2sp^3 杂化。Cr^{2+} 易被空气氧化，长时间放置的 $CrBr_2$ 中可能含有 $CrBr_3$ 而得不到纯 Cr(Ⅱ)配合物。

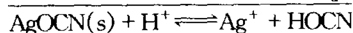
第三题



$AgOCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + OCN^-$　K_{sp}



$-\ HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$　K_a



$AgOCN(s) + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HOCN$

$$K = K_{sp}/K_a = \frac{[Ag^+][HOCN]}{[H^+]}$$



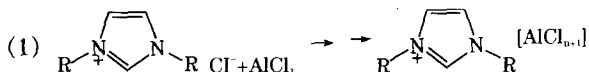
$Ag^+ + HOCN \rightleftharpoons AgOCN + H^+$

x　　x　　　　$0.04 - x$

$x = 4.8 \times 10^{-3}$

第四题

(1)

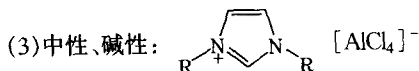


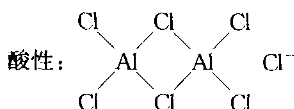
(Ⅰ)　　　(Ⅱ)

此反应是酸碱加合反应，反应物(Ⅰ)是 lewis 碱，反应物(Ⅱ)是 lewis 酸，产物是酸碱加合物。

(2) $AlCl_3$ 摩尔分数 <0.5 碱性；$=0.5$ 中性；>0.5 酸性

(3)中性、碱性：



酸性：

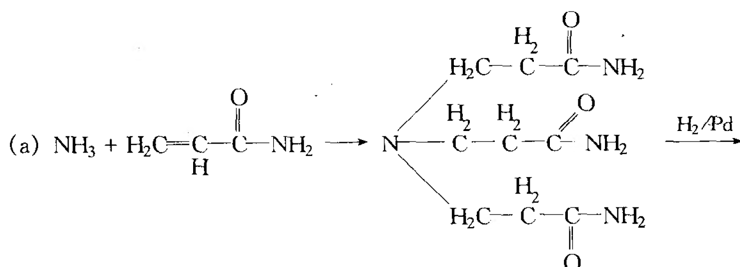
(4) $AlCl_3$摩尔分数＞0.5 酸性条件下，$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$ 形成的氢键弱，粘度小。

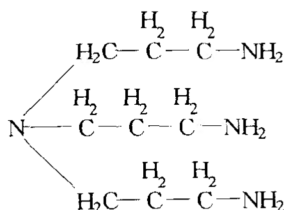
$AlCl_3$摩尔分数＜0.5 咪唑氢原子和 Cl^- 形成氢键，粘度增大。

(5)催化剂，溶剂。

第五题

(1)3;(2)3;(4)6;

(a) 

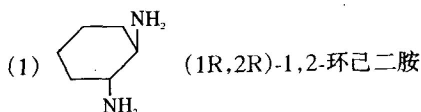


(b) $N[CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CONH_2)_2]_3 \rightarrow N[CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2]_3$

(c)48

(d)139.5mol，93mol

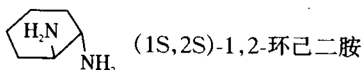
(e) $r = 1/2nm$，$v = 4/3\pi r^3$

(f)最后用  反应。

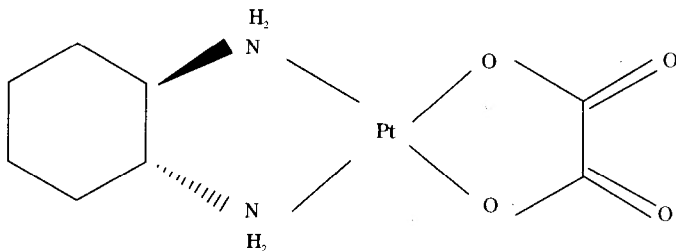
(g) H_4AlLi

第六题

(1) NH_2 环己烷结构 (1R,2R)-1,2-环己二胺



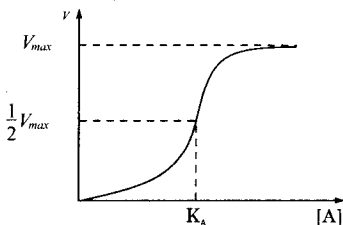

(2)$Pt(C_6H_{14}N_2)(COO)_2$



(3)2.1%

(4)不能用生理盐水或其他含有氯离子的溶液。

第七题



(a) $V=\dfrac{V_{\max}}{1+K_A[A]}$这时，$E+A \rightleftharpoons EA \quad EA \xrightarrow{K} P$

利用稳态近似可推导出上面的公式。

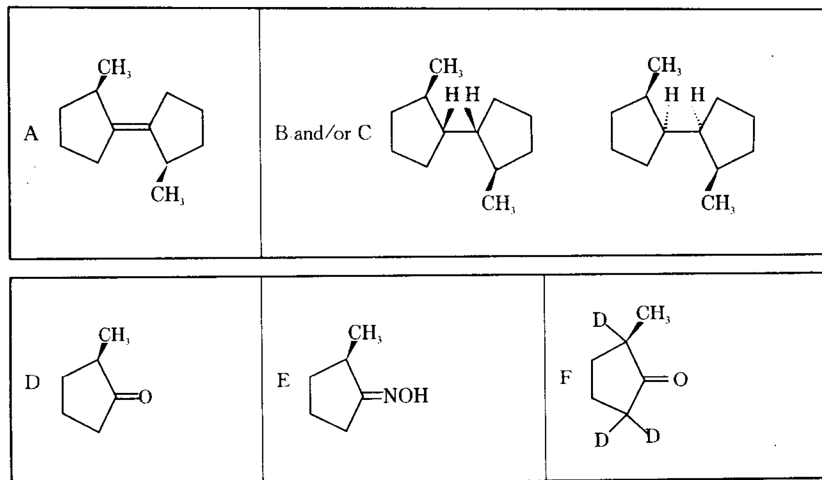
(b)$[A]\to 0 \quad \dfrac{K_A}{[A]}>>1\ V=V_{max}[A]/K_A \quad n=1$

(c)$[A]\to\infty \quad \dfrac{K_A}{[A]}<<1\ V=Vmax \quad n=0$

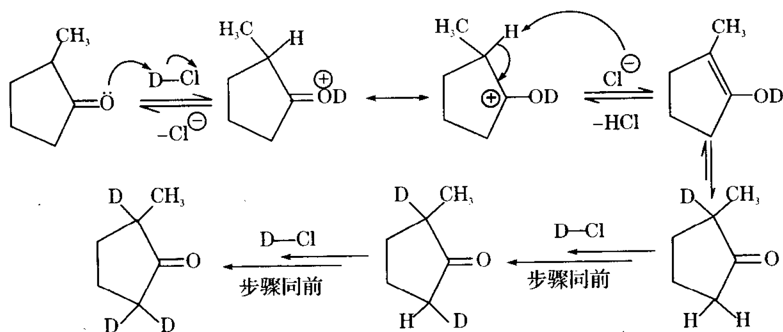
(d)$V=\dfrac{1}{2}Vmax \quad [A]=K_A \quad K_A$小结合力强。

第八题

(1)

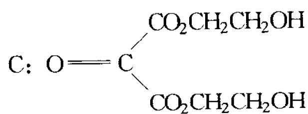


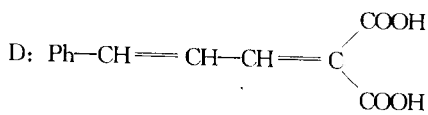
(2)反应机理

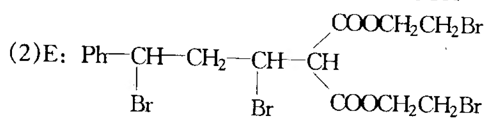


第九题

(1)B:OHC—CHO




D：Ph—CH═CH—CH═C
COOH
COOH


(2)E：Ph—CH—CH2—CH—CH
Br
Br
COOCH2CH2Br
COOCH2CH2Br